



①⑨ **BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT**

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 199 05 292 A 1**

⑤① Int. Cl.⁶:
C 08 L 23/00
C 08 L 53/02
C 08 L 47/00

②① Aktenzeichen: 199 05 292.1
②② Anmeldetag: 9. 2. 99
④③ Offenlegungstag: 21. 10. 99

DE 199 05 292 A 1

③⑩ Unionspriorität:

10-028906	10. 02. 98	JP
10-028907	10. 02. 98	JP
10-031289	13. 02. 98	JP
10-031288	13. 02. 98	JP
10-031287	13. 02. 98	JP
10-040115	23. 02. 98	JP
10-043290	25. 02. 98	JP
10-055468	06. 03. 98	JP
10-059851	11. 03. 98	JP
10-077653	25. 03. 98	JP
10-090292	02. 04. 98	JP
10-094679	07. 04. 98	JP
10-104682	15. 04. 98	JP

⑦① Anmelder:

Sumitomo Chemical Co., Ltd., Osaka, JP

⑦④ Vertreter:

Vossius & Partner GbR, 81675 München

⑦② Erfinder:

Johoji, Hirofumi, Ichihara, Chiba, JP; Hozumi,
Hidetake, Ichihara, Chiba, JP; Nishiyama, Tadaaki,
Ichihara, Chiba, JP

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

⑤④ Copolymermasse auf Olefinbasis

⑤⑦ Copolymermasse auf Olefinbasis, umfassend den folgenden Bestandteil (a) in Kombination mit irgendeinem Bestandteil, ausgewählt aus den folgenden Bestandteilen (b) bis (i):

(a): ein Copolymer auf Olefinbasis, erhalten durch Copolymerisation von zwei oder mehreren Olefinen, wobei die Olefine ausgewählt sind aus Ethylen, Propylen und α -Olefinen mit 4 bis 20 Kohlenstoffatomen und die Gesamtzahl der Kohlenstoffatome der zwei oder mehr ausgewählten Olefine 6 oder mehr beträgt;

(b): ein kristallines Polymer auf α -Olefinbasis, das ein α -Olefin mit 3 oder mehr Kohlenstoffatomen umfaßt;

(c): der folgende Bestandteil (c-1) und/oder Bestandteil (c-2),

(c-1): ein Blockcopolymer, das (cH) einen Polymerblock, der eine vinylaromatische Verbindung enthält, und (cS) einen Polymerblock, der eine konjugierte Dienverbindung enthält, umfaßt,

(c-2): ein hydriertes Produkt des in (c-1) aufgeführten Blockcopolymeres;

(d): der Bestandteil (b) in Kombination mit einem Isobutylen-Isopren-Copolymerkautschuk und/oder halogenierten Isobutylen-Isopren-Copolymerkautschuk,

(e): der Bestandteil (b) in Kombination mit einem Harz zum Klebrigmachen,

(f): der Bestandteil (b), ein Bestandteil (f-1), der ein statischer Ethylen-Propylen(-nichtkonjugierter Dien)-Copolymerkautschuk ist, und ein Bestandteil (f-2), der ein anorganischer Füllstoff ist,

(g): ein Bestandteil (g-1) und/oder (g-2),

(g-1): ein Benzotriazol-Lichtstabilisator mit einem Benzotriazolgerüst und einem Molekulargewicht von ...

DE 199 05 292 A 1

HINTERGRUND DER ERFINDUNG

5

Gebiet der Erfindung

Die vorliegende Erfindung betrifft Copolymermassen auf Olefinbasis. Insbesondere betrifft die vorliegende Erfindung Copolymermassen auf Olefinbasis, die ein Copolymer auf Olefinbasis umfassen, die ausgezeichnet in der Witterungsbeständigkeit und auch ausgezeichnet in den Wiederverwendungseigenschaften sind, da sie einen Polyolefinbestandteil als Hauptbestandteil davon enthalten.

10

Beschreibung des Fachgebiets

Weiche Poly(vinylchlorid)-Materialien weisen sehr ausgewogenes Verhältnis zwischen mechanischer Festigkeit und Biogsamkeit auf und sind äußerst kostengünstig. Jedoch neigen sie dazu, eine Wanderung eines Weichmachers zu bewirken, wodurch spezielle Gerüche durch den Weichmacher und andere Probleme bei der Verwendung entstehen, da üblicherweise eine große Menge an Weichmacher in ihnen enthalten ist. Zusammensetzungen, die ein weiches Poly(vinylchlorid) als Grundmaterial enthalten, weisen keine ausreichenden Niedertemperatureigenschaften auf und ihre Biogsamkeit vermindert sich bei einer Temperatur gleich oder unter 0°C erheblich. Aufgrund der schädlichen Gase, die beim Verbrennen solcher Zusammensetzungen entstehen, ist neuerdings die Entwicklung alternativer Materialien in starkem Maße erwünscht.

Im Gegensatz dazu sind Harze auf Polyolefinbasis als Materialien mit ausgezeichneten Wiederverwendungseigenschaften bekannt. Jedoch können sie nicht zu geeigneten alternativen Materialien für weiche Poly(vinylchlorid)harze werden, da sie hart sind und sowohl eine geringe Transparenz als auch schlechte Elastizitätsrückgewinnungseigenschaften aufweisen, obwohl sie teilweise mit anderen Materialien bei der Herstellung von Platten und Folien verwendet werden können.

Um sich die verschiedenen Eigenschaften der Harze auf Polyolefinbasis zunutze machen zu können, wurden verschiedene Formulierungen von Elastomeren auf Olefinbasis untersucht, und Materialien, die weich sind und eine ausgezeichnete Elastizität aufweisen, sind im Handel unter der allgemeinen Bezeichnung von thermoplastischen Elastomeren auf Polyolefinbasis erhältlich. Jedoch fehlt den thermoplastischen Elastomeren auf Polyolefinbasis Transparenz, und sie können nicht in Bereichen verwendet werden, die Transparenz erfordern.

Thermoplastische Elastomere aus einem Harz auf Polyolefinbasis und einem thermoplastischen Elastomer auf Styrolbasis weisen Biogsamkeit und Elastizität auf. Praktisch jedoch weisen diese Elastomere eine unzureichende Hitze- und Witterungsbeständigkeit auf, und deshalb ist ihre Verwendung ziemlich eingeschränkt.

Andererseits sind Verfahren zur Herstellung einer thermoplastischen Elastomermasse, die eine ausgezeichnete Hitzebeständigkeit und mechanische Festigkeit aufweist, durch Mischen eines Harzes auf Polyolefinbasis, wie z. B. Polypropylen und dgl., mit einer hydrierten Verbindung eines konjugierten Dien-Styrol-Copolymers, in den japanischen offengelegten Patentanmeldungen (JP-A) Nr. 5-059248, 6-057087, 7-016989, 6-287365, 7-048485, 7-053799, 7-070404, 7-149953, 7-188508, 7-238192, 7-278381, 7-280678, 8-027330, 9-0312270 und dgl. beschrieben. Jedoch wird im Hinblick auf die in jüngster Zeit wachsenden Anforderungen bezüglich der Wiederverwendung von Polymermaterialien und den Bedarf, Materialien zu entwickeln, die Umweltprobleme lösen, der Entwurf eines Materials erwartet, das im wesentlichen aus einem Olefinbestandteil besteht, in dem der Gehalt einer aromatischen Vinylverbindung, wie Styrol, vorzugsweise auf ein möglicherweise noch geringeres Maß vermindert ist.

45

ZUSAMMENFASSUNG DER ERFINDUNG

Angesichts dessen haben die Erfinder intensiv nach einer Zusammensetzung, die die oben beschriebenen Probleme nicht aufweist, gesucht und als Ergebnis festgestellt, daß eine Zusammensetzung, die ein spezielles Olefincopolymer enthält, eine ausgezeichnete Witterungsbeständigkeit und desweiteren ausgezeichnete Wiederverwendungseigenschaften aufweisen, da der Hauptbestandteil dieser Zusammensetzung ein Polyolefin ist. So gelangten die Erfinder zur vorliegenden Erfindung.

Die vorliegende Erfindung betrifft eine Copolymermasse auf Olefinbasis, die den folgenden Bestandteil (a) in Kombination mit irgendeinem Bestandteil, ausgewählt aus den folgenden Bestandteilen (b) bis (i), enthält:

- 55 (a) ein Copolymer auf Olefinbasis, erhalten durch Copolymerisation von zwei oder mehreren Olefinen, wobei die Olefine ausgewählt sind aus Ethylen, Propylen und α -Olefinen mit 4 bis 20 Kohlenstoffatomen und die Gesamtzahl der Kohlenstoffatome der zwei oder mehreren ausgewählten Olefine 6 oder mehr beträgt;
- (b) ein kristallines Polymer auf α -Olefinbasis, das ein α -Olefin mit 3 oder mehr Kohlenstoffatomen umfaßt;
- (c) der folgende Bestandteil (c-1) und/oder Bestandteil (c-2),
 - 60 (c-1) ein Blockcopolymer, das (cH) einen Polymerblock, der eine vinylaromatische Verbindung enthält, und (cS) einen Polymerblock, der eine konjugierte Dienverbindung enthält, umfaßt,
 - (c-2) ein hydriertes Produkt des in (c-1) aufgeführten Blockcopolymers;
- (d) der Bestandteil (b) in Kombination mit einem Isobutylen-Isopren-Copolymerkautschuk und/oder halogenierten Isobutylen-Isopren-Copolymerkautschuk,
- 65 (e) der Bestandteil (b) in Kombination mit einem Harz zum Klebrigmachen
- (f) der Bestandteil (b) in Kombination mit einem Bestandteil (f-1), der ein statistischer Copolymerkautschuk aus Ethylen-Propylen (und nicht-konjugiertem Dien) ist, und einem Bestandteil (f-2), der ein anorganischer Füllstoff ist,

- (g) ein Bestandteil (g-1) und/oder (g-2),
 (g-1) ein Benzotriazol-Lichtstabilisator mit einem Benzotriazolgerüst und einem Molekulargewicht von 100 bis 5000,
 (g-2) ein sterisch gehinderter Amin-Lichtstabilisator mit einer Piperidylgruppe in seinem Molekulargerüst und einem Molekulargewicht von etwa 200 oder mehr,
 (h) der Bestandteil (f-1) in Kombination mit dem Bestandteil (b) und/oder einem Polymer auf Ethylenbasis mit einem Ethylengehalt von etwa 90 mol.-% oder mehr; und
 (i) der Bestandteil (b) und der anorganische Füllstoff (f-2).

BESCHREIBUNG DER BEVORZUGTEN AUSFÜHRUNGSFORMEN IM EINZELNEN

Die vorliegende Erfindung wird nachstehend beschrieben.

Die vorliegende Erfindung ist eine Copolymermasse auf Olefinbasis, umfassend

- (a) ein Copolymer auf Olefinbasis, erhalten durch Copolymerisation von zwei oder mehreren Olefinen, wobei die Olefine ausgewählt sind aus Ethylen, Propylen und α -Olefinen mit 4 bis 20 Kohlenstoffatomen und die Gesamtzahl der Kohlenstoffatome der ausgewählten Olefine 6 oder mehr beträgt, und
 (b) ein kristallines Polymer auf α -Olefinbasis, das ein α -Olefin mit 3 oder mehr Kohlenstoffatomen umfaßt.

Bei der vorliegenden Erfindung ist der Bestandteil (a) ein Copolymer auf Olefinbasis, erhalten durch Copolymerisation von zwei oder mehreren Olefinen, wobei die Olefine aus Ethylen, Propylen und α -Olefinen mit 4 bis 20 Kohlenstoffatomen ausgewählt sind und die Gesamtzahl der Kohlenstoffatome der ausgewählten Olefine 6 oder mehr beträgt.

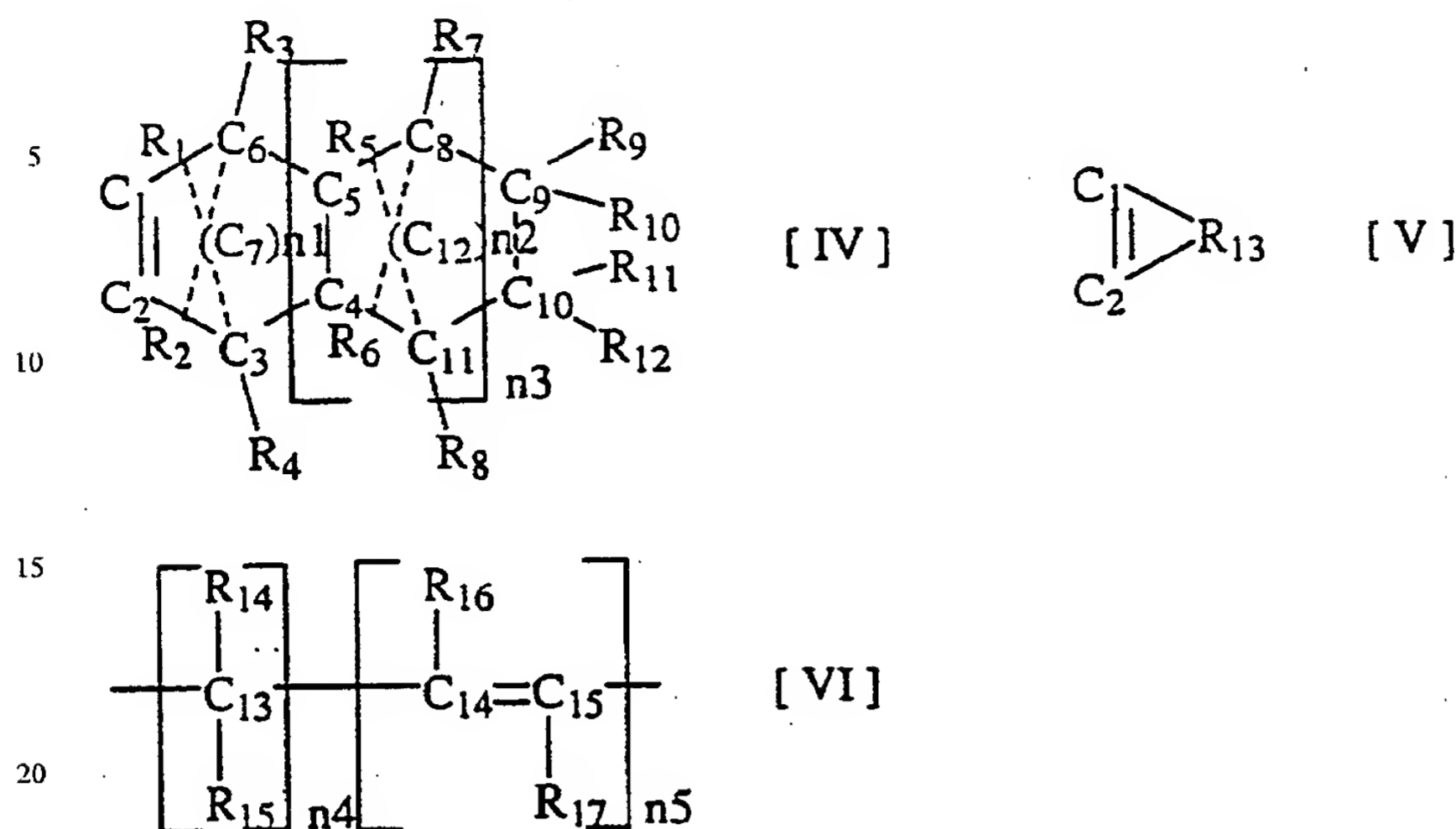
Die α -Olefine mit 4 bis 20 Kohlenstoffatomen schließen lineare oder verzweigte α -Olefine ein, und spezielle Beispiele der linearen α -Olefine schließen 1-Buten, 1-Penten, 1-Hexen, 1-Hepten, 1-Octen, 1-Nonen, 1-Decen, 1-Undecen, 1-Dodecen, 1-Tridecen, 1-Tetradecen, 1-Pentadecen, 1-Hexadecen, 1-Heptadecen, 1-Octadecen, 1-Nonadecen, 1-Eicosen und dgl. ein, und Beispiele der verzweigten α -Olefine schließen 3-Methyl-1-penten, 3-Methyl-1-penten, 4-Methyl-1-penten, 2-Ethyl-1-hexen, 2,2,4-Trimethyl-1-penten und dgl. ein.

Spezielle Beispiele der Kombination der ausgewählten zwei oder mehreren Olefine schließen Ethylen/1-Buten, Ethylen/1-Hexen, Ethylen/1-Octen, Ethylen/1-Decen, Ethylen/1-Octadecen, Ethylen/4-Methyl-1-penten, Propylen/1-Buten, Propylen/1-Hexen, Propylen/1-Octen, Propylen/1-Decen, Propylen/1-Octadecen, Propylen/4-Methyl-1-penten, 1-Buten/1-Hexen, 1-Buten/1-Octen, 1-Buten/1-Decen, 1-Buten/1-Octadecen, 1-Buten/4-Methyl-1-penten, 1-Hexen/1-Octen, 1-Hexen/1-Decen, 1-Hexen/1-Octadecen, 1-Hexen/4-Methyl-1-penten, 1-Octen/1-Decen, 1-Octen/1-Octadecen, 1-Octen/4-Methyl-1-penten, 1-Decen/1-Octadecen, 1-Decen/4-Methyl-1-penten, 1-Octadecen/4-Methyl-1-penten, Ethylen/Propylen/1-Buten, Ethylen/Propylen/1-Hexen, Ethylen/Propylen/1-Octen, Ethylen/Propylen/1-Decen, Ethylen/Propylen/1-Octadecen, Ethylen/Propylen/4-Methyl-1-penten, Ethylen/1-Buten/1-Hexen, Ethylen/1-Buten/1-Octen, Ethylen/1-Buten/1-Decen, Ethylen/1-Buten/1-Octadecen, Ethylen/1-Buten/4-Methyl-1-penten, Ethylen/1-Hexen/1-Octen, Ethylen/1-Hexen/1-Decen, Ethylen/1-Hexen/1-Octadecen, Ethylen/1-Hexen/4-Methyl-1-penten, Ethylen/1-Octen/1-Decen, Ethylen/1-Octen/1-Octadecen, Ethylen/1-Octen/4-Methyl-1-penten, Ethylen/1-Decen/1-Octadecen, Ethylen/1-Decen/4-Methyl-1-penten, Ethylen/1-Octadecen/4-Methyl-1-penten, Propylen/1-Buten/1-Hexen, Propylen/1-Buten/1-Octen, Propylen/1-Buten/1-Decen, Propylen/1-Buten/1-Octadecen, Propylen/1-Buten/4-Methyl-1-penten, Propylen/1-Hexen/1-Octen, Propylen/1-Hexen/1-Decen, Propylen/1-Hexen/1-Octadecen, Propylen/1-Hexen/4-Methyl-1-penten, Propylen/1-Octen/1-Decen, Propylen/1-Octen/1-Octadecen, Propylen/1-Octen/4-Methyl-1-penten, Propylen/1-Decen/1-Octadecen, Propylen/1-Decen/4-Methyl-1-penten, Propylen/1-Octadecen/4-Methyl-1-penten, 1-Buten/1-Hexen/1-Octen, 1-Buten/1-Hexen/1-Decen, 1-Decen/1-Hexen/1-Octadecen, 1-Buten/1-Hexen/4-Methyl-1-penten, 1-Buten/1-Octen/1-Decen, 1-Buten/1-Octen/1-Octadecen, 1-Buten/1-Octen/4-Methyl-1-penten, 1-Buten/1-Decen/1-Octadecen, 1-Buten/1-Decen/4-Methyl-1-penten, 1-Buten/1-Octadecen/4-Methyl-1-penten, Ethylen/Propylen/1-Buten/1-Hexen, Ethylen/Propylen/1-Buten/1-Octen, Ethylen/Propylen/1-Buten/1-Decen, Ethylen/Propylen/1-Buten/1-Octadecen, Ethylen/Propylen/1-Buten/4-Methyl-1-penten, Ethylen/1-Buten/1-Hexen/1-Octen, Ethylen/1-Buten/1-Hexen/1-Decen, Ethylen/1-Buten/1-Hexen/1-Octadecen, Ethylen/1-Buten/1-Hexen/4-Methyl-1-penten, Ethylen/Propylen/1-Hexen/1-Octen, Ethylen/Propylen/1-Hexen/1-Decen, Ethylen/Propylen/1-Hexen/1-Octadecen, Ethylen/Propylen/1-Hexen/4-Methyl-1-penten und dgl. ein.

Der Bestandteil (a) ist vorzugsweise ein Copolymer auf Olefinbasis, erhalten durch Copolymerisation eines cyclischen Olefins und zweier oder mehrerer Olefine, wobei die Olefine ausgewählt sind aus Ethylen, Propylen und α -Olefinen mit 4 bis 20 Kohlenstoffatomen und die Gesamtzahl der Kohlenstoffatome der ausgewählten Olefine 6 oder mehr beträgt. Die vorstehend beschriebenen "zwei oder mehreren Olefine" und das "cyclische Olefin" sind voneinander verschiedene Einheiten.

Als bevorzugte cyclische Olefine werden cyclische Monoolefine und cyclische Polyene aufgeführt.

Das cyclische Olefin ist eine cyclische Verbindung mit einem oder mehreren Ringen, gebildet durch 4 oder mehr Kohlenstoffatome, und mindestens einer oder mehreren Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen im Molekül. Das cyclische Olefin kann verschiedene Substituenten aufweisen. Bezüglich einer speziellen Struktur für das cyclische Olefin können Verbindungen der folgenden allgemeinen Formeln [IV] bis [VI] aufgeführt werden.



wobei n_1 bis n_5 eine ganze Zahl von 0 oder mehr darstellen; C_1 bis C_{15} ein Kohlenstoffatom sind und C_1 bis C_2 eine polymerisierbare Doppelbindung bilden; R_1 bis R_{12} und R_{14} bis R_{17} einen Substituenten, ausgewählt aus einem Wasserstoffatom, Halogenatomen, einer Hydroxylgruppe, Aminogruppen und organischen Resten mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, darstellen; in der allgemeinen Formel [IV] C_3 und C_6 und C_8 und C_{11} auch über $(C_7)n_1$ bzw. $(C_{12})n_2$ verbunden sein können. R_9 , R_{10} und R_{11} , R_{12} können auch über die Strukturformel [IV] verbunden sein; und in der allgemeinen Formel [V] kann die Strukturformel [VI] als R_{13} ausgewählt werden, wobei eine cyclische Struktur gebildet wird. In einem solchen Fall sind n_4 und n_5 in der Strukturformel [VI] ausgewählt aus ganzen Zahlen von 0 oder mehr, so daß das erhaltene cyclische Olefin 4 oder mehr Kohlenstoffatome aufweist.

Spezielle Beispiele des organischen Rests mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, der ein Vertreter der für R_1 bis R_{12} und R_{14} bis R_{17} angegebenen Substituenten ist, schließen Alkylreste, wie eine Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Butyl-, Hexyl-, Octyl-, Dodecylgruppe und dgl.; Arylreste, wie eine Phenyl-, Toly-, Naphthylgruppe und dgl.; Aralkylreste, wie eine Benzyl-, Phenethylgruppe und dgl.; Alkylidenreste, wie eine Methyliden-, Ethylidengruppe und dgl.; Alkenylreste, wie eine Vinyl-, Allylgruppe und dgl.; Alkoxyreste, wie eine Methoxy-, Ethoxygruppe und dgl.; Aryloxyreste, wie eine Phenoxygruppe und dgl.; Acylreste, wie eine Acetylgruppe und dgl.; Alkoxycarbonylreste, wie eine Methoxycarbonyl-, Ethoxycarbonylgruppe und dgl.; Acyloxyreste, wie eine Acetyloxygruppe und dgl.; (substituierte) Silylgruppen, wie eine Trimethylsilylgruppe und dgl.; und Reste ein, erhalten durch Ersetzen eines Teils der Wasserstoffatome an den vorstehend beschriebenen Alkyl-, Aryl- und Aralkylresten durch ein Halogenatom, eine Hydroxylgruppe, Aminogruppe, Acylgruppe, Carboxylgruppe, einen Alkoxyrest, Alkoxycarbonylrest, Acyloxyrest, eine (substituierte) Silylgruppe, einen Alkylaminorest oder eine Cyanogruppe.

Spezielle Beispiele der cyclischen Olefinverbindung der allgemeinen Formel [IV] schließen Norbornen, 5-Methylnorbornen, 5-Ethylnorbornen, 5-Propylnorbornen, 5,6-Dimethylnorbornen, 1-Methylnorbornen, 7-Methylnorbornen, 5,5,6-Trimethylnorbornen, 5-Phenylnorbornen, 5-Benzylnorbornen, 5-Ethylidennorbornen, 5-Vinylnorbornen, 1,4,5,8-Dimethano-1,2,3,4,4a,5,8,8a-Octahydronaphthalin, 2-Methyl-1,4,5,8-dimethano-1,2,3,4,4a,5,8,8a-octahydronaphthalin, 2-Ethyl-1,4,5,8-dimethano-1,2,3,4,4a,5,8,8a-octahydronaphthalin, 2,3-Dimethyl-1,4,5,8-dimethano-1,2,3,4,4a,5,8,8a-octahydronaphthalin, 2-Hexyl-1,4,5,8-dimethano-1,2,3,4,4a,5,8,8a-octahydronaphthalin, 2-Ethyliden-1,4,5,8-dimethano-1,2,3,4,4a,5,8,8a-octahydronaphthalin, 2-Fluor-1,4,5,8-dimethano-1,2,3,4,4a,5,8,8a-octahydronaphthalin, 1,5-Dimethyl-1,4,5,8-dimethano-1,2,3,4,4a,5,8,8a-octahydronaphthalin, 2-Cyclohexyl-1,4,5,8-dimethano-1,2,3,4,4a,5,8,8a-octahydronaphthalin, 2,3-Dichlor-1,4,5,8-dimethano-1,2,3,4,4a,5,8,8a-octahydronaphthalin, 2-Isobutyl-1,4,5,8-dimethano-1,2,3,4,4a,5,8,8a-octahydronaphthalin, 1,2-Dihydrodicyclopentadien, 5-Chlornorbornen, 5,5-Dichlornorbornen, 5-Fluornorbornen, 5,5,6-Trifluor-6-trifluormethylnorbornen, 5-Chlormethylnorbornen, 5-Methoxynorbornen, 5,6-Dicarboxynorbornenanhydrid, 5-Dimethylaminonorbornen, 5-Cyanonorbornen und dgl. ein.

Beispiele der cyclischen Olefinverbindung der allgemeinen Formel [V] schließen Cyclopenten, 3-Methylcyclopenten, 4-Methylcyclopenten, 3,4-Dimethylcyclopenten, 3,5-Dimethylcyclopenten, 3-Chlorcyclopenten, Cyclohexen, 3-Methylcyclohexen, 4-Methylcyclohexen, 3,4-Dimethylcyclohexen, 3-Chlorcyclohexen, Cyclohepten und dgl. ein.

Spezielle Beispiele der Verbindung der allgemeinen Formel [IV] mit zwei oder mehr Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen im cyclischen Olefinmolekül schließen 5-Ethyliden-2-norbornen, 5-Methylen-2-norbornen, 5-Isopropyliden-2-norbornen, 3-Vinylcyclohexen, 4-Vinylcyclohexen, 5-Vinylnorbornen, 5-Allylnorbornen, 5,6-Diethyliden-2-norbornen, Dicyclopentadien, Dimethylcyclopentadien, 2,5-Norbornadien und dgl. ein, und spezielle Beispiele der cyclischen Polyenverbindung der allgemeinen Formel [V] schließen 1,3-Cyclopentadien, 1,3-Cyclohexadien, 1,4-Cyclohexadien, 5-Ethyl-1,3-cyclohexadien, 1,3-Cycloheptadien, 1,3-Cyclooctadien und dgl. ein.

Der Gehalt des cyclischen Olefins im Bestandteil (a) beträgt vorzugsweise etwa 0.01 bis 20 mol.-% starker bevorzugt etwa 0.15 bis 15 mol.-%, noch starker bevorzugt etwa 0.1 bis 10 mol.-%, insbesondere bevorzugt etwa 0.15 bis 5 mol.-%.

Propylen oder Ethylen und Propylen können als Olefin im Bestandteil (a) enthalten sein.

Der Gehalt an Ethylen als Olefin im Bestandteil (a) beträgt vorzugsweise etwa 90 mol.-% oder weniger, starker bevorzugt etwa 80 mol.-% oder weniger, noch starker bevorzugt etwa 70 mol.-% oder weniger, insbesondere bevorzugt etwa 60 mol.-% oder weniger, am stärksten bevorzugt etwa 50 mol.-% oder weniger, in bezug auf die effektive Verbesserung

der Biegsamkeit der Copolymermasse auf Olefinbasis.

Andererseits beträgt, insbesondere wenn Niedertemperaturbeständigkeit erforderlich ist, der Propylengehalt im Bestandteil (a) vorzugsweise etwa 90 mol.-% oder weniger, stärker bevorzugt etwa 80 mol.-% oder weniger, noch stärker bevorzugt etwa 70 mol.-% oder weniger, insbesondere bevorzugt etwa 60 mol.-% oder weniger, am stärksten bevorzugt etwa 50 mol.-% oder weniger.

Der Bestandteil erfüllt vorzugsweise die folgende Formel:

$$[y/(x+y)] \geq 0.2,$$

stärker bevorzugt die Formel:

$$[y/(x+y)] \geq 0.3,$$

noch stärker bevorzugt die Formel:

$$[y/(x+y)] \geq 0.4,$$

und am stärksten bevorzugt die Formel:

$$[y/(x+y)] \geq 0.5.$$

In den vorstehend beschriebenen Formeln stellt x einen Molgehalt von Ethylen im Copolymer und y den gesamten Molgehalt der α -Olefine mit 4 bis 20 Kohlenstoffatomen im Copolymer dar.

Der Bestandteil (a) weist eine Grenzviskosität $[\eta]$, gemessen in Tetralin als Lösungsmittel bei einer Temperatur von 135°C, von vorzugsweise 0.3 bis 10, stärker bevorzugt 0.5 bis 7, weiter bevorzugt 0.7 bis 5, auf. Die Messung der Grenzviskosität $[\eta]$ wird in Tetralin bei 135°C unter Verwendung eines Ubbelohde-Viskosimeters durchgeführt. Eine Probe mit 300 mg wird in 100 ml Tetralin gelöst, um eine Lösung mit einer Konzentration von 3 mg/ml herzustellen. Die Lösung wird weiter auf 1/2, 1/3 und 1/5 verdünnt und die erhaltenen verdünnten Lösungen in einem thermostatischen Ölbad bei 135°C ($\pm 0.1^\circ\text{C}$) gemessen. Die Messung wird bei den jeweiligen Konzentrationen 3 mal wiederholt und ein durchschnittlicher Wert der erhaltenen Werte verwendet.

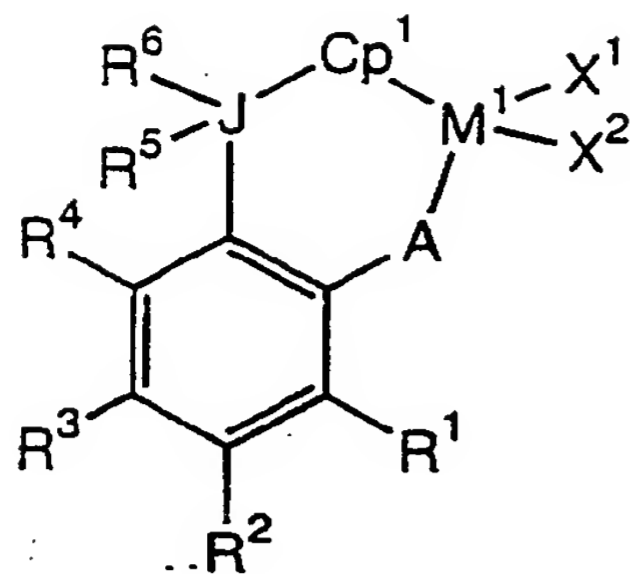
Der Bestandteil (a) weist vorzugsweise eine Molekulargewichtsverteilung (M_w/M_n), gemessen mit Gelpermeationsschromatographie (GPC) von 3 oder weniger auf. Die Molekulargewichtsverteilung wird mit einem Gelpermeationsschromatographie verfahren (zum Beispiel unter Verwendung einer 150C/GPC-Apparatur, hergestellt von Waters Corporation) gemessen. Die Elutionstemperatur beträgt 140°C, zum Beispiel eine Shodex gefüllte Säule A-80M, hergestellt von Showa Denko K. K. wird als Säule verwendet und ein Polystyrol (zum Beispiel mit einem Molekulargewicht von 68 bis 8 400 000, hergestellt von Tosoh Corp.) wird als Molekulargewicht-Standardsubstanz verwendet. Das Gewichtsmittel des Molekulargewichts, umgerechnet auf Polystyrol, und das Zahlenmittel des Molekulargewichts werden gemessen und die Molekulargewichtsverteilung (M_w/M_n) berechnet. Etwa 5 mg eines Polymers werden in 5 ml o-Dichlorbenzol gelöst, um eine Probe herzustellen, die mit einer Konzentration von etwa 1 mg/ml vermessen wird. 400 μl der erhaltenen Probenlösung werden eingespritzt und das Molekulargewicht mit einem Brechungsindex-Nachweisgerät bei einer Fließgeschwindigkeit des Elutionslösungsmittels von 1.0 ml/min nachgewiesen.

Vorzugsweise weist der Bestandteil (a) weder einen Peak von 1 J/g oder mehr, bezogen auf das Schmelzen eines Kristalls, noch einen Peak von 1 J/g oder mehr, bezogen auf die Kristallisation, gemessen mit Differentialscanningkalorimetrie (DSC), auf. DSC220, hergestellt von Seiko Instruments Inc. wird als Differentialscanningkalorimeter bei der vorliegenden Anmeldung verwendet und die Messung bei einer Geschwindigkeit von 10°C/min bei sowohl dem Temperaturerhöhungsverfahren als auch dem Temperaturniedrigungsverfahren durchgeführt.

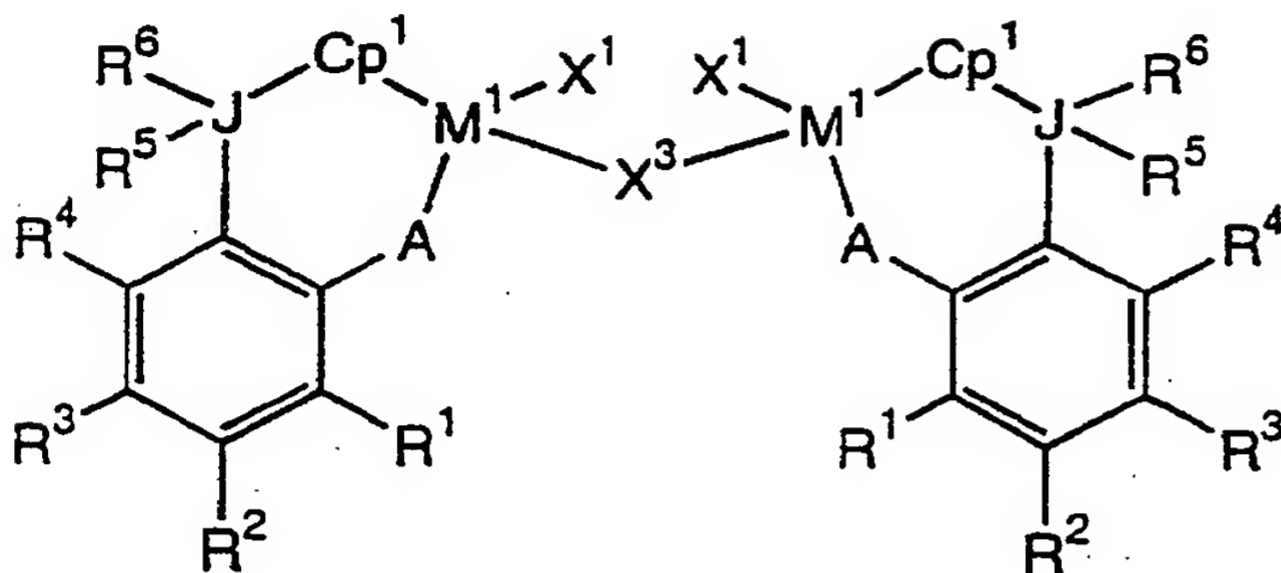
Der Bestandteil (a) kann unter Verwendung eines bekannten Katalysators des Ziegler-Natta-Typs oder eines Katalysators auf Metallocenbasis hergestellt werden. Ein Katalysator auf Metallocenbasis wird vorzugsweise verwendet, da ein Copolymer mit hohem Molekulargewicht, enger Molekulargewichtsverteilung und enger Zusammensetzungsverteilung erhalten wird. Als Katalysator auf Metallocenbasis können Komplexe eines Übergangsmetalls der Gruppe IVA bis Gruppe VIA des Periodensystems aufgeführt werden, die mindestens ein Cyclopentadienylgerüst enthalten. Als spezielle Beispiele des Katalysators auf Metallocenbasis können zum Beispiel Katalysatoren auf Metallocenbasis aufgeführt werden, die in JP-A-9-12635 und 9-151205 beschrieben sind, die hier vollständig durch Bezugnahme eingeschlossen sind.

Insbesondere ist im Bestandteil (a) bevorzugt, daß die Konfiguration von Propylen und/oder der α -Olefinseitenkette mit 4 bis 20 Kohlenstoffatomen ataktische Struktur aufweist. Um ataktische Stereoregularität in einem Copolymer bereitzustellen, können zwei oder mehrere Olefine, wobei die Olefine ausgewählt sind aus Ethylen, Propylen und α -Olefinen mit 4 bis 20 Kohlenstoffatomen und die Gesamtzahl der Kohlenstoffatome der ausgewählten Olefine 6 oder mehr beträgt, und ein cyclisches Olefin in Gegenwart eines Katalysators zur Olefinpolymerisation copolymerisiert werden, der aus dem folgenden Bestandteil (A), Bestandteil (B) und/oder Bestandteil (C) besteht.

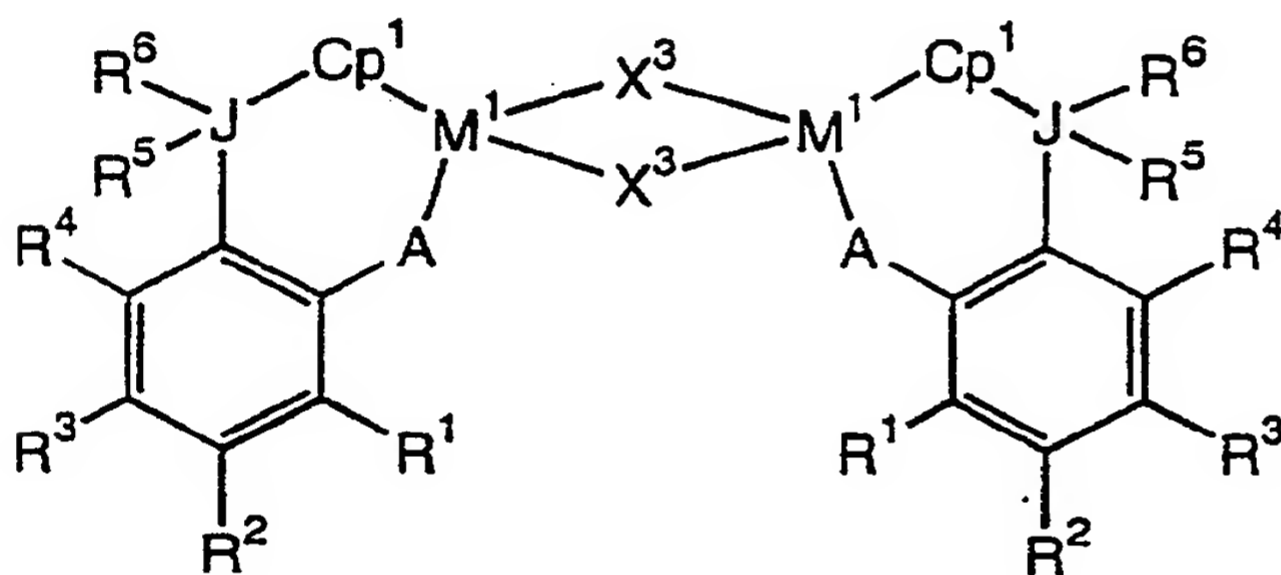
(A): Mindestens ein Übergangsmetallkomplex der folgenden Formel [I], [II] oder [III]:



[I]



[II]



[III]

in denen M^1 ein Übergangsmetallatom der Gruppe IV des Periodensystems darstellt; A ein Atom der Gruppe XVI des Periodensystems darstellt; J ein Atom der Gruppe XIV des Periodensystems darstellt; Cp^1 einen Rest mit einem Aniongerüst des Cyclopentadientyps darstellt; X^1 , X^2 , R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 und R^6 unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, einen Alkylrest, einen Aralkylrest, einen Arylrest, eine substituierte Silylgruppe, einen Alkoxyrest, einen Aralkyloxyrest, einen Aryloxyrest oder eine disubstituierte Aminogruppe darstellen; und R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 und R^6 gegebenenfalls zur Bildung eines Rings kombiniert werden können. X^3 stellt ein Atom der Gruppe XVI des Periodensystems dar; zwei der Reste M^1 , A, J, Cp^1 , X^1 , X^2 , X^3 , R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 und R^6 können gleich oder verschieden sein:

(B): eine oder mehrere Aluminiumverbindungen, ausgewählt aus den folgenden (B1)–(B3):

(B1) eine Organoaluminiumverbindung der allgemeinen Formel $E^1_a AlZ_{3-a}$,

(B2) cyclisches Aluminoxan der allgemeinen Formel $\{-Al(E^2-O)\}_b$ und

(B3) lineares Aluminoxan der allgemeinen Formel $E^3\{-Al(E^3)-O\}_c AlE^3_2$

(wobei E^1 , E^2 und E^3 jeweils einen Kohlenwasserstoffrest darstellen und jeder der Reste E^1 , E^2 und E^3 gleich oder verschieden sein kann; Z ein Wasserstoffatom oder ein Halogenatom darstellt und jeder der Reste Z gleich oder verschieden sein kann; a folgende Gleichung: $0 < a \leq 3$ erfüllt; b eine ganze Zahl von 2 oder mehr darstellt; und c eine ganze Zahl von 1 oder mehr darstellt.)

(C) irgendeine Borverbindung der folgenden (C1)–(C3):

(C1) eine Borverbindung der allgemeinen Formel $BQ^1Q^2Q^3$,

(C2) eine Borverbindung der allgemeinen Formel $G^+(BQ^1Q^2Q^3Q^4)^-$ und

(C3) eine Borverbindung der allgemeinen Formel $(L-H)^+(BQ^1Q^2Q^3Q^4)^-$

(wobei B ein dreiwertiges Boratom im Wertigkeitszustand darstellt; Q^1 bis Q^4 jeweils gleich oder verschieden sein können und ein Halogenatom, einen Kohlenwasserstoffrest, einen halogenierten Kohlenwasserstoffrest, eine substituierte Silylgruppe, einen Alkoxyrest oder eine disubstituierte Aminogruppe darstellen; G^+ ein anorganisches oder organisches Kation ist; L eine neutrale Lewis-Base ist; und $(L-H)^+$ eine Brönsted-Säure ist.)

Nachstehend wird die vorliegende Erfindung im einzelnen beschrieben.

(A) Der Übergangsmetallkomplex wird erklärt.

In der allgemeinen Formel [I], [II] und [III] ist das durch M^1 wiedergegebene Übergangsmetallatom ein Übergangs-

metallelement der Gruppe IV des Periodensystems (überarbeitete Version 1989 von IUPAC, Inorganic Chemistry Nomenclature), und Beispiele davon schließen ein Titanatom, ein Zirkoniumatom, ein Hafniumatom oder dgl., vorzugsweise ein Titanatom oder ein Zirkoniumatom, ein.

Beispiele des Atoms der Gruppe XVI des Periodensystems, das durch "A" in der allgemeinen Formel [I], [II] oder [III] wiedergegeben wird, schließen ein Sauerstoffatom, ein Schwefelatom, ein Selenatom usw., vorzugsweise ein Sauerstoffatom, ein.

Beispiele des Atoms der Gruppe XIV des Periodensystems, das durch "J" in der allgemeinen Formel [I], [II] oder [III] wiedergegeben wird, schließen ein Kohlenstoffatom, ein Siliciumatom, ein Germaniumatom und dgl., vorzugsweise ein Kohlenstoffatom oder ein Siliciumatom, ein.

Beispiele des Rests mit einem Anionengerüst des Cyclopentadientyps, der durch den Substituenten Cp¹ wiedergegeben wird, schließen eine η^5 -(substituierte)-Cyclopentadienylgruppe, η^5 -(substituierte)-Indenylgruppe, η^5 -(substituierte)-Fluorenylgruppe usw. ein. Beispiele davon sind eine η^5 -Cyclopentadienylgruppe, η^3 -Methylcyclopentadienylgruppe, η^5 -Dimethylcyclopentadienylgruppe, η^5 -Trimethylcyclopentadienylgruppe, η^5 -Tetramethylcyclopentadienylgruppe, η^5 -Ethylcyclopentadienylgruppe, η^5 -n-Propylcyclopentadienylgruppe, η^5 -Isopropylcyclopentadienylgruppe, η^5 -n-Butylcyclopentadienylgruppe, η^5 -sec-Butylcyclopentadienylgruppe, η^5 -tert-Butylcyclopentadienylgruppe, η^5 -n-Pentylcyclopentadienylgruppe, η^5 -Neopentylcyclopentadienylgruppe, η^5 -n-Hexylcyclopentadienylgruppe, η^5 -n-Octylcyclopentadienylgruppe, η^5 -n-Phenylcyclopentadienylgruppe, η^5 -Naphthylcyclopentadienylgruppe, η^5 -Trimethylsilylcyclopentadienylgruppe, η^5 -Triethylsilylcyclopentadienylgruppe, η^5 -tert-Butyldimethylsilylcyclopentadienylgruppe, η^5 -Indenylgruppe, η^5 -Methylindenylgruppe, η^5 -Dimethylindenylgruppe, η^5 -Ethylindenylgruppe, η^5 -n-Propylindenylgruppe, η^5 -Isopropylindenylgruppe, η^5 -n-Butylindenylgruppe, η^5 -sec-Butylindenylgruppe, η^5 -tert-Butylindenylgruppe, η^5 -n-Pentylindenylgruppe, η^5 -Neopentylindenylgruppe, η^5 -n-Hexylindenylgruppe, η^5 -n-Octylindenylgruppe, η^5 -n-Decylindenylgruppe, η^5 -Phenylindenylgruppe, η^5 -Methylphenylindenylgruppe, η^5 -Naphthylindenylgruppe, η^5 -Trimethylsilylindenylgruppe, η^5 -Triethylsilylindenylgruppe, η^5 -tert-Butyldimethylsilylindenylgruppe, η^5 -Tetrahydroindenylgruppe, η^5 -Fluorenylgruppe, η^5 -Methylfluorenylgruppe, η^5 -Dimethylfluorenylgruppe, η^5 -Ethylfluorenylgruppe, η^5 -Diethylfluorenylgruppe, η^5 -n-Propylfluorenylgruppe, η^5 -Di-n-propylfluorenylgruppe, η^5 -Isopropylfluorenylgruppe, η^5 -Diisopropylfluorenylgruppe, η^5 -n-Butylfluorenylgruppe, η^5 -sec-Butylfluorenylgruppe, η^5 -tert-Butylfluorenylgruppe, η^5 -Di-n-butylfluorenylgruppe, η^5 -Di-sec-butylfluorenylgruppe, η^5 -Di-tert-butylfluorenylgruppe, η^5 -n-Pentylfluorenylgruppe, η^5 -Neopentylfluorenylgruppe, η^5 -n-Hexylfluorenylgruppe, η^5 -n-Octylfluorenylgruppe, η^5 -n-Decylfluorenylgruppe, η^5 -n-Dodecylfluorenylgruppe, η^5 -Phenylfluorenylgruppe, η^5 -Diphenylfluorenylgruppe, η^5 -Methylphenylfluorenylgruppe, η^5 -Naphthylfluorenylgruppe, η^5 -Trimethylsilylfluorenylgruppe, η^5 -Bis-trimethylsilylfluorenylgruppe, η^5 -Triethylsilylfluorenylgruppe, η^5 -tert-Butyldimethylsilylfluorenylgruppe usw., vorzugsweise eine η^5 -Cyclopentadienylgruppe, η^5 -Methylcyclopentadienylgruppe, η^5 -tert-Butylcyclopentadienylgruppe, η^5 -Tetramethylcyclopentadienylgruppe, η^5 -Indenylgruppe und η^5 -Fluorenylgruppe.

Beispiele des Halogenatoms in den Substituenten X¹, X², R¹, R², R³, R⁴, R⁵ und R⁶ schließen ein Fluoratom, Chloratom, Bromatom, Jodatom und dgl., vorzugsweise ein Chloratom oder ein Bromatom, stärker bevorzugt ein Chloratom, ein.

Als Alkylrest in den Substituenten X¹, X², R¹, R², R³, R⁴, R⁵ und R⁶ ist ein Alkylrest mit 1–20 Kohlenstoffatomen bevorzugt. Beispiele eines solchen Alkylrests schließen eine Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, Isopropyl-, n-Butyl-, sec-Butyl-, tert-Butyl-, n-Pentyl-, Neopentyl-, Amyl-, n-Hexyl-, n-Octyl-, n-Decyl-, n-Dodecyl-, n-Pentadecyl-, n-Eicosylgruppe usw., vorzugsweise eine Methyl-, Ethyl-, Isopropyl-, tert-Butyl- oder Amylgruppe, ein.

Diese Alkylreste können mit einem Halogenatom, wie einem Fluoratom, Chloratom, Bromatom oder Jodatom, substituiert sein. Beispiele der Alkylreste mit 1–20 Kohlenstoffatomen, die mit (einem) Halogenatom(en) substituiert sind, schließen eine Fluormethyl-, Difluormethyl-, Trifluormethyl-, Chlormethyl-, Dichlormethyl-, Trichlormethyl-, Brommethyl-, Dibrommethyl-, Tribrommethyl-, Jodmethyl-, Dijodmethyl-, Trijodmethyl-, Fluorethyl-, Difluorethyl-, Trifluorethyl-, Tetrafluorethyl-, Pentafluorethyl-, Chlorethyl-, Dichlorethyl-, Trichlorethyl-, Tetrachlorethyl-, Pentachlorethyl-, Bromethyl-, Dibromethyl-, Tribromethyl-, Tetrabromethyl-, Pentabromethyl-, Perfluorpropyl-, Perfluorbutyl-, Perfluorpropentyl-, Perfluorhexyl-, Perfluoroctyl-, Perfluordodecyl-, Perfluorpentadecyl-, Perfluoreicosyl-, Perchlorpropyl-, Perchlorbutyl-, Perchlorpentyl-, Perchlorhexyl-, Perchloroctyl-, Perchlordodecyl-, Perchlorpentadecyl-, Perchloreicosyl-, Perbrompropyl-, Perbrombutyl-, Perbrompentyl-, Perbromhexyl-, Perbromoctyl-, Perbromdodecyl-, Perbrompentadecyl-, Perbromeicosylgruppe oder dgl. ein.

Diese Alkylreste können teilweise mit einem Alkoxyrest, wie einer Methoxygruppe, Ethoxygruppe, einem Aryloxyrest (wie einer Phenoxygruppe), einem Aralkyloxyrest (wie einer Benzyloxygruppe) oder dgl. substituiert sein.

Als Aralkylrest in den Substituenten X¹, X², R¹, R², R³, R⁴, R⁵ und R⁶ ist ein Aralkylrest mit 7–20 Kohlenstoffatomen bevorzugt. Beispiele solcher Aralkylreste schließen eine Benzyl-, (2-Methylphenyl)methyl-, (3-Methylphenyl)methyl-, (4-Methylphenyl)methyl-, (2,3-Dimethylphenyl)methyl-, (2,4-Dimethylphenyl)methyl-, (2,5-Dimethylphenyl)methyl-, (2,6-Dimethylphenyl)methyl-, (3,4-Dimethylphenyl)methyl-, (4,6-Dimethylphenyl)methyl-, (2,3,4-Trimethylphenyl)methyl-, (2,3,5-Trimethylphenyl)methyl-, (2,3,6-Trimethylphenyl)methyl-, (3,4,5-Trimethylphenyl)methyl-, (2,4,6-Trimethylphenyl)methyl-, (2,3,4,5-Tetramethylphenyl)methyl-, (2,3,4,6-Tetramethylphenyl)methyl-, (2,3,5,6-Tetramethylphenyl)methyl-, (Pentamethylphenyl)methyl-, (Ethylphenyl)methyl-, (n-Propylphenyl)methyl-, (Isopropylphenyl)methyl-, (n-Butylphenyl)methyl-, (sec-Butylphenyl)methyl-, (tert-Butylphenyl)methyl-, (n-Pentylphenyl)methyl-, (Neopentylphenyl)methyl-, (n-Hexylphenyl)methyl-, (n-Octylphenyl)methyl-, (n-Decylphenyl)methyl-, (n-Dodecylphenyl)methyl-, (n-Tetradecylphenyl)methyl-, Naphthylmethyl-, Anthracenylmethylgruppe usw. und vorzugsweise eine Benzylgruppe ein.

Diese Aralkylreste können teilweise mit einem Halogenatom, wie einem Fluoratom, Chloratom, Bromatom, Jodatom, einem Alkoxyrest, wie einer Methoxy-, Ethoxygruppe, einem Aryloxyrest (wie einer Phenoxygruppe), einem Aralkyloxyrest (wie einer Benzyloxygruppe) oder dgl. substituiert sein.

Als Arylrest in den Substituenten X¹, X², R¹, R², R³, R⁴, R⁵ und R⁶ ist der Arylrest mit 6–20 Kohlenstoffatomen bevorzugt. Beispiele solcher Arylreste schließen eine Phenyl-, 2-Tolyl-, 3-Tolyl-, 4-Tolyl-, 2,3-Xyl-, 2,4-Xyl-, 2,5-Xy-

lyl-, 2,6-Xylyl-, 3,4-Xylyl-, 3,5-Xylyl-, 2,3,4-Trimethylphenyl-, 2,3,5-Trimethylphenyl-, 2,3,6-Trimethylphenyl-, 2,4,6-Trimethylphenyl-, 3,4,5-Trimethylphenyl-, 2,3,4, 5-Tetramethylphenyl-, 2,3,4, 6-Tetramethylphenyl-, 2,3,5,6-Tetramethylphenyl-, Pentamethylphenyl-, Ethylphenyl-, n-Propylphenyl-, Isopropylphenyl-, n-Butylphenyl-, sec-Butylphenyl-, tert-Butylphenyl-, n-Pentylphenyl-, Neopentylphenyl-, n-Hexylphenyl-, n-Octylphenyl-, n-Decylphenyl-, n-Dodecylphenyl-, n-Tetradecylphenyl-, Naphthyl-, Anthracenylgruppe usw., vorzugsweise eine Phenylgruppe, ein.

Diese Arylreste können teilweise mit einem Halogenatom, wie einem Fluoratom, Chloratom, Bromatom, Jodatom, einem Alkoxyrest, wie einer Methoxy-, Ethoxygruppe, einem Aryloxyrest (wie einer Phenoxygruppe) oder einem Aralkyloxyrest (wie einer Benzyloxygruppe) und dgl. substituiert sein.

Die substituierte Silylgruppe in den Substituenten X^1 , X^2 , R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 und R^6 ist eine Silylgruppe, die mit einem Kohlenwasserstoffrest substituiert ist, und Beispiele des Kohlenwasserstoffrests schließen einen Alkylrest mit 1–10 Kohlenstoffatomen, wie eine Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, Isopropyl-, n-Butyl-, sec-Butyl-, tert-Butyl-, Isobutyl-, n-Pentyl-, n-Hexyl-, Cyclohexylgruppe usw.; und einen Arylrest (wie eine Phenylgruppe) usw. ein. Beispiele der substituierten Silylgruppe mit 1–20 Kohlenstoffatomen schließen eine monosubstituierte Silylgruppe mit 1–20 Kohlenstoffatomen, wie eine Methylsilyl-, Ethylsilyl-, Phenylsilylgruppe usw.; eine disubstituierte Silylgruppe mit 2–20 Kohlenstoffatomen, wie eine Dimethylsilyl-, Diethylsilyl-, Diphenylsilylgruppe usw.; und eine trisubstituierte Silylgruppe mit 3–20 Kohlenstoffatomen, wie eine Trimethylsilyl-, Triethylsilyl-, Tri-n-propylsilyl-, Triisopropylsilyl-, Tri-n-butylsilyl-, Tri-sec-butylsilyl-, Tri-tert-butylsilyl-, Triisobutylsilyl-, tert-Butyldimethylsilyl-, Tri-n-pentylsilyl-, Tri-n-hexylsilyl-, Tricyclohexylsilyl-, Triphenylsilylgruppe usw., und vorzugsweise eine Trimethylsilyl-, tert-Butyldimethylsilyl- oder Triphenylsilylgruppe, ein.

Der Kohlenwasserstoffrest dieser substituierten Silylgruppen kann mit einem Halogenatom, wie einem Fluoratom, Chloratom, Bromatom, Jodatom und dgl., und/oder einem Alkoxyrest, wie einer Methoxy-, Ethoxygruppe, einem Aryloxyrest (wie einer Phenoxygruppe) oder einem Aralkyloxyrest (wie einer Benzyloxygruppe) und dgl. substituiert sein.

In bezug auf den Alkoxyrest in den Substituenten X^1 , X^2 , R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 und R^6 ist ein Alkoxyrest mit 1–20 Kohlenstoffatomen bevorzugt. Beispiele solcher Alkoxyreste schließen eine Methoxy-, Ethoxy-, n-Propoxy-, Isopropoxy-, n-Butoxy-, sec-Butoxy-, tert-Butoxy-, n-Pentoxy-, Neopentoxy-, n-Hexoxy-, n-Octoxy-, n-Dodecoxy-, n-Pentadecoxy-, n-Eicosoxygruppe usw., und vorzugsweise eine Methoxy-, Ethoxy- oder tert-Butoxygruppe, ein.

Diese Alkoxyreste können teilweise mit einem Halogenatom, wie einem Fluoratom, Chloratom, Bromatom, Jodatom usw.; einem Alkoxyrest, wie einer Methoxy-, Ethoxygruppe, einem Aryloxyrest (wie einer Phenoxygruppe) oder einem Aralkyloxyrest (wie einer Benzyloxygruppe) und dgl. substituiert sein.

In bezug auf den Aralkyloxyrest in den Substituenten X^1 , X^2 , R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 und R^6 ist ein Aralkyloxyrest mit 7–20 Kohlenstoffatomen bevorzugt. Beispiele des Aralkyloxyrests schließen eine Benzyloxy-, (2-Methylphenyl)methoxy-, (3-Methylphenyl)methoxy-, (4-Methylphenyl)methoxy-, (2,3-Dimethylphenyl)methoxy-, (2,4-Dimethylphenyl)methoxy-, (2,5-Dimethylphenyl)methoxy-, (2,6-Dimethylphenyl)methoxy-, (3,4-Dimethylphenyl)methoxy-, (3,5-Dimethylphenyl)methoxy-, (2,3,4-Trimethylphenyl)methoxy-, (2,3,5-Trimethylphenyl)methoxy-, (2,3,6-Trimethylphenyl)methoxy-, (2,4,5-Trimethylphenyl)methoxy-, (2,4,6-Trimethylphenyl)methoxy-, (3,4,5-Trimethylphenyl)methoxy-, (2,3,4,5-Tetramethylphenyl)methoxy-, (2,3,4,6-Tetramethylphenyl)methoxy-, (2,3,5,6-Tetramethylphenyl)methoxy-, (Pentamethylphenyl)methoxy-, (Ethylphenyl)methoxy-, (n-Propylphenyl)methoxy-, (Isopropylphenyl)methoxy-, (n-Butylphenyl)methoxy-, (sec-Butylphenyl)methoxy-, (tert-Butylphenyl)methoxy-, (n-Hexylphenyl)methoxy-, (n-Octylphenyl)methoxy-, (n-Decylphenyl)methoxy-, (n-Tetradecylphenyl)methoxy-, Naphthylmethoxy-, Anthracenylmethoxygruppe usw. und vorzugsweise eine Benzyloxygruppe ein.

Diese Aralkyloxyreste können teilweise mit einem Halogenatom, wie Fluoratom, Chloratom, Bromatom, Jodatom und dgl.; einem Alkoxyrest, wie einer Methoxy-, Ethoxygruppe, einem Aryloxyrest (wie einer Phenoxygruppe), einem Aralkyloxyrest (wie einer Benzyloxygruppe) und dgl. substituiert sein.

Beispiele des Aryloxyrests in den Substituenten X^1 , X^2 , R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 und R^6 schließen einen Aryloxyrest mit 6–20 Kohlenstoffatomen, wie eine Phenoxy-, 2-Methylphenoxy-, 3-Methylphenoxy-, 4-Methylphenoxy-, 2,3-Dimethylphenoxy-, 2,4-Dimethylphenoxy-, 2,5-Dimethylphenoxy-, 2,6-Dimethylphenoxy-, 3,4-Dimethylphenoxy-, 3,5-Dimethylphenoxy-, 2,3,4-Trimethylphenoxy-, 2,3,5-Trimethylphenoxy-, 2,3,6-Trimethylphenoxy-, 2,4,5-Trimethylphenoxy-, 2,4,6-Trimethylphenoxy-, 3,4,5-Trimethylphenoxy-, 2,3,4,5-Tetramethylphenoxy-, 2,3,4,6-Tetramethylphenoxy-, 2,3,5,6-Tetramethylphenoxy-, Pentamethylphenyl-, Ethylphenoxy-, n-Propylphenoxy-, Isopropylphenoxy-, n-Butylphenoxy-, sec-Butylphenoxy-, tert-Butylphenoxy-, n-Hexylphenoxy-, n-Octylphenoxy-, n-Decylphenoxy-, n-Tetradecylphenoxy-, Naphthoxy-, Anthracenoxygruppe und dgl., ein.

Diese Aryloxyreste können teilweise mit einem Halogenatom, wie einem Fluoratom, Chloratom, Bromatom, Jodatom und dgl.; einem Alkoxyrest, wie einer Methoxy-, Ethoxygruppe, einem Aryloxyrest (wie einer Phenoxygruppe) oder einem Aralkyloxyrest (wie einer Benzyloxygruppe) und dgl. substituiert sein.

Die disubstituierte Aminogruppe in den Substituenten X^1 , X^2 , R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 und R^6 ist eine Aminogruppe, die mit zwei Kohlenwasserstoffresten substituiert ist. Beispiele des Kohlenwasserstoffrests schließen einen Alkylrest mit 1–10 Kohlenstoffatomen, wie eine Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, Isopropyl-, n-Butyl-, sec-Butyl-, tert-Butyl-, Isobutyl-, n-Pentyl-, n-Hexyl-, Cyclohexylgruppe usw.; einen Arylrest mit 6–10 Kohlenstoffatomen (wie eine Phenylgruppe); einen Aralkylrest mit 7–10 Kohlenstoffatomen usw. ein. Beispiele der Aminogruppe, die mit Kohlenwasserstoffresten mit 1–10 Kohlenstoffatomen disubstituiert ist, schließen eine Dimethylamino-, Diethylamino-, Di-n-propylamino-, Diisopropylamino-, Di-n-butylamino-, Di-sec-butylamino-, Di-tert-butylamino-, Diisobutylamino-, tert-Butylisopropylamino-, Di-n-hexylamino-, Di-n-octylamino-, Di-n-decylamino-, Diphenylamino-, Bistrimethylsilylamino und Bis-tert-butylsilylamino usw. und vorzugsweise eine Dimethylamino- oder Diethylaminogruppe, ein.

Diese disubstituierten Aminogruppen können teilweise mit einem Halogenatom, wie einem Fluoratom, Chloratom, Bromatom, Jodatom und dgl.; einem Alkoxyrest, wie einer Methoxy- und Ethoxygruppe und dgl.; einem Aryloxyrest (wie einer Phenoxygruppe) und dgl.; oder einem Aralkyloxyrest (wie einer Benzyloxygruppe) und dgl. substituiert sein.

Die Substituenten R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 und R^6 können gegebenenfalls zur Bildung eines Rings kombiniert werden.

R^1 ist vorzugsweise ein Alkylrest, ein Aralkylrest, ein Arylrest oder eine substituierte Silylgruppe.

X¹ und X² stellen unabhängig und vorzugsweise ein Halogenatom, einen Alkylrest, einen Aralkylrest, einen Alkoxyrest, einen Aryloxyrest oder eine disubstituierte Aminogruppe, stärker bevorzugt ein Halogenatom oder einen Alkoxyrest, dar.

Beispiele des Atoms der Gruppe XVI des Periodensystems schließen ein Sauerstoffatom, Schwefelatom, Selenatom und vorzugsweise ein Sauerstoffatom ein.

Beispiele des Übergangsmetallkomplexes der allgemeinen Formel [I] schließen ein:

[illegible]

nyl)(3-tert-butyl-5-methoxy-2-phenoxy)titandichlorid, Isopropyliden(trimethylsilylcyclopentadienyl)(3-tert-butyl-5-chlor-2-phenoxy)titandichlorid, Isopropyliden(fluorenyl)(3,5-dimethyl-2-phenoxy)titandichlorid, Isopropyliden(fluorenyl)(3-tert-butyl-2-phenoxy)titandichlorid, Isopropyliden(fluorenyl)(3-tert-butyl-5-methyl-2-phenoxy)titandichlorid, Isopropyliden(fluorenyl)(3-phenyl-2-phenoxy)titandichlorid, Isopropyliden(fluorenyl)(3-tert-butyl-5-methyl-2-phenoxy)titandichlorid, Isopropyliden(fluorenyl)(3-tert-butyl-5-methoxy-2-phenoxy)titandichlorid, Isopropyliden(fluorenyl)(3-tert-butyl-5-chlor-2-phenoxy)titandichlorid, Diphenylmethylen(cyclopentadienyl)(3,5-dimethyl-2-phenoxy)titandichlorid, Diphenylmethylen(cyclopentadienyl)(3-tert-butyl-2-phenoxy)titandichlorid, Diphenylmethylen(cyclopentadienyl)(3-tert-butyl-5-methyl-2-phenoxy)titandichlorid, Diphenylmethylen(cyclopentadienyl)(3-phenyl-2-phenoxy)titandichlorid, Diphenylmethylen(cyclopentadienyl)(3-tert-butyl-5-methyl-2-phenoxy)titandichlorid, Diphenylmethylen(cyclopentadienyl)(3-tert-butyl-5-methoxy-2-phenoxy)titandichlorid, Diphenylmethylen(cyclopentadienyl)(3-tert-butyl-5-chlor-2-phenoxy)titandichlorid, Diphenylmethylen(methylcyclopentadienyl)(3,5-dimethyl-2-phenoxy)titandichlorid, Diphenylmethylen(methylcyclopentadienyl)(3-tert-butyl-2-phenoxy)titandichlorid, Diphenylmethylen(methylcyclopentadienyl)(3-tert-butyl-5-methyl-2-phenoxy)titandichlorid, Diphenylmethylen(methylcyclopentadienyl)(3-phenyl-2-phenoxy)titandichlorid, Diphenylmethylen(methylcyclopentadienyl)(3-tert-butyl-5-methyl-2-phenoxy)titandichlorid, Diphenylmethylen(methylcyclopentadienyl)(3-tert-butyl-5-methoxy-2-phenoxy)titandichlorid, Diphenylmethylen(methylcyclopentadienyl)(3-tert-butyl-5-chlor-2-phenoxy)titandichlorid, Diphenylmethylen(tert-butylcyclopentadienyl)(3,5-dimethyl-2-phenoxy)titandichlorid, Diphenylmethylen(tert-butylcyclopentadienyl)(3-tert-butyl-2-phenoxy)titandichlorid, Diphenylmethylen(tert-butylcyclopentadienyl)(3-tert-butyl-5-methyl-2-phenoxy)titandichlorid, Diphenylmethylen(tert-butylcyclopentadienyl)(3-phenyl-2-phenoxy)titandichlorid, Diphenylmethylen(tert-butylcyclopentadienyl)(3-tert-butyl-5-methyl-2-phenoxy)titandichlorid, Diphenylmethylen(tert-butylcyclopentadienyl)(3-tert-butyl-5-methoxy-2-phenoxy)titandichlorid, Diphenylmethylen(tert-butylcyclopentadienyl)(3-tert-butyl-5-chlor-2-phenoxy)titandichlorid, Diphenylmethylen(tetramethylcyclopentadienyl)(3,5-dimethyl-2-phenoxy)titandichlorid, Diphenylmethylen(tetramethylcyclopentadienyl)(3-tert-butyl-2-phenoxy)titandichlorid, Diphenylmethylen(tetramethylcyclopentadienyl)(3-phenyl-2-phenoxy)titandichlorid, Diphenylmethylen(tetramethylcyclopentadienyl)(3-tert-butyl-5-methyl-2-phenoxy)titandichlorid, Diphenylmethylen(tetramethylcyclopentadienyl)(3-tert-butyl-5-methoxy-2-phenoxy)titandichlorid, Diphenylmethylen(tetramethylcyclopentadienyl)(3-tert-butyl-5-chlor-2-phenoxy)titandichlorid, Diphenylmethylen(trimethylsilylcyclopentadienyl)(3,5-dimethyl-2-phenoxy)titandichlorid, Diphenylmethylen(trimethylsilylcyclopentadienyl)(3-tert-butyl-2-phenoxy)titandichlorid, Diphenylmethylen(trimethylsilylcyclopentadienyl)(3-tert-butyl-5-methyl-2-phenoxy)titandichlorid, Diphenylmethylen(trimethylsilylcyclopentadienyl)(3-phenyl-2-phenoxy)titandichlorid, Diphenylmethylen(trimethylsilylcyclopentadienyl)(3-tert-butyl-5-methyl-2-phenoxy)titandichlorid, Diphenylmethylen(trimethylsilylcyclopentadienyl)(3-tert-butyl-5-methoxy-2-phenoxy)titandichlorid, Diphenylmethylen(trimethylsilylcyclopentadienyl)(3-tert-butyl-5-chlor-2-phenoxy)titandichlorid, Diphenylmethylen(fluorenyl)(3,5-dimethyl-2-phenoxy)titandichlorid, Diphenylmethylen(fluorenyl)(3-tert-butyl-2-phenoxy)titandichlorid, Diphenylmethylen(fluorenyl)(3-tert-butyl-5-methyl-2-phenoxy)titandichlorid, Diphenylmethylen(fluorenyl)(3-phenyl-2-phenoxy)titandichlorid, Diphenylmethylen(fluorenyl)(3-tert-butyl-5-methyl-2-phenoxy)titandichlorid, Diphenylmethylen(fluorenyl)(3-tert-butyl-5-methoxy-2-phenoxy)titandichlorid und Diphenylmethylen(fluorenyl)(3-tert-butyl-5-chlor-2-phenoxy)titandichlorid usw., Übergangsmetallkomplexe, in denen J in der chemischen Formel [I] ein Kohlenstoffatom ist, wie Verbindungen, in denen das Titanatom dieser Verbindungen durch Zirkonium oder Hafnium ersetzt ist, Verbindungen, in denen das Dichlorid dieser Verbindungen durch Dibromid, Dijodid, Bis(dimethylamid), Bis(diethylamid), Di-n-butoxid oder Diisopropoxid ersetzt ist, Verbindungen, in denen Cyclopentadienyl dieser Verbindungen durch Dimethylcyclopentadienyl, Trimethylcyclopentadienyl, n-Butylcyclopentadienyl, tert-Butyldimethylsilylcyclopentadienyl oder Indenyl ersetzt ist, und Verbindungen, in denen 3,5-Dimethyl-2-phenoxy dieser Verbindungen durch 2-Phenoxy, 3-Methyl-2-phenoxy, 3,5-Di-tert-butyl-2-phenoxy, 3-Phenyl-5-methyl-2-phenoxy, 3-tert-Butyldimethylsilyl-2-phenoxy oder 3-Trimethylsilyl-2-phenoxy ersetzt ist; und Dimethylsilyl(cyclopentadienyl)(2-phenoxy)titandichlorid, Dimethylsilyl(cyclopentadienyl)(3-methyl-2-phenoxy)titandichlorid, Dimethylsilyl(cyclopentadienyl)(3,5-dimethyl-2-phenoxy)titandichlorid, Dimethylsilyl(cyclopentadienyl)(3-tert-butyl-2-phenoxy)titandichlorid, Dimethylsilyl(cyclopentadienyl)(3-tert-butyl-5-methyl-2-phenoxy)titandichlorid, Dimethylsilyl(cyclopentadienyl)(3,5-di-tert-butyl-2-phenoxy)titandichlorid, Dimethylsilyl(cyclopentadienyl)(5-methyl-3-phenyl-2-phenoxy)titandichlorid, Dimethylsilyl(cyclopentadienyl)(3-tert-butyl-5-methyl-2-phenoxy)titandichlorid, Dimethylsilyl(cyclopentadienyl)(5-methyl-3-trimethylsilyl-2-phenoxy)titandichlorid, Dimethylsilyl(cyclopentadienyl)(3-tert-butyl-5-methoxy-2-phenoxy)titandichlorid, Dimethylsilyl(cyclopentadienyl)(3-tert-butyl-5-chlor-2-phenoxy)titandichlorid, Dimethylsilyl(cyclopentadienyl)(3,5-diamyl-2-phenoxy)titandichlorid, Dimethylsilyl(methylcyclopentadienyl)(2-phenoxy)titandichlorid, Dimethylsilyl(methylcyclopentadienyl)(3-methyl-2-phenoxy)titandichlorid, Dimethylsilyl(methylcyclopentadienyl)(3,5-dimethyl-2-phenoxy)titandichlorid, Dimethylsilyl(methylcyclopentadienyl)(3-tert-butyl-2-phenoxy)titandichlorid, Dimethylsilyl(methylcyclopentadienyl)(3-tert-butyl-5-methyl-2-phenoxy)titandichlorid, Dimethylsilyl(methylcyclopentadienyl)(3,5-di-tert-butyl-2-phenoxy)titandichlorid, Dimethylsilyl(methylcyclopentadienyl)(5-methyl-3-phenyl-2-phenoxy)titandichlorid, Dimethylsilyl(methylcyclopentadienyl)(3-tert-butyl-5-methyl-2-phenoxy)titandichlorid, Dimethylsilyl(methylcyclopentadienyl)(5-methyl-3-trimethylsilyl-2-phenoxy)titandichlorid, Dimethylsilyl(methylcyclopentadienyl)(3-tert-butyl-5-methoxy-2-phenoxy)titandichlorid, Dimethylsilyl(methylcyclopentadienyl)(3-tert-butyl-5-chlor-2-phenoxy)titandichlorid, Dimethylsilyl(methylcyclopentadienyl)(3,5-diamyl-2-phenoxy)titandichlorid, Dimethylsilyl(n-butylcyclopentadienyl)(2-phenoxy)titandichlorid, Dimethylsilyl(n-butylcyclopentadienyl)(3-methyl-2-

phenoxy)titandichlorid, Dimethylsilyl(n-butylcyclopentadienyl)(3,5-dimethyl-2-phenoxy)titandichlorid, Dimethylsilyl(n-butylcyclopentadienyl)(3-tert-butyl-2-phenoxy)titandichlorid, Dimethylsilyl(n-butylcyclopentadienyl)(3-tert-butyl-5-methyl-2-phenoxy)titandichlorid, Dimethylsilyl(n-butylcyclopentadienyl)(3,5-di-tert-butyl-2-phenoxy)titandichlorid, Dimethylsilyl(n-butylcyclopentadienyl)(5-methyl-3-phenyl-2-phenoxy)titandichlorid, Dimethylsilyl(n-butylcyclopentadienyl)(3-tert-butyl-5-methyl-2-phenoxy)titandichlorid, Dimethylsilyl(n-butylcyclopentadienyl)(5-methyl-3-trimethylsilyl-2-phenoxy)titandichlorid, Dimethylsilyl(n-butylcyclopentadienyl)(3-tert-butyl-5-methoxy-2-phenoxy)titandichlorid, Dimethylsilyl(n-butylcyclopentadienyl)(3-tert-butyl-5-chlor-2-phenoxy)titandichlorid, Dimethylsilyl(n-butylcyclopentadienyl)(3,5-diamyl-2-phenoxy)titandichlorid, Dimethylsilyl(tert-butylcyclopentadienyl)(2-phenoxy)titandichlorid, Dimethylsilyl(tert-butylcyclopentadienyl)(3-methyl-2-phenoxy)titandichlorid, Dimethylsilyl(tert-butylcyclopentadienyl)(3,5-dimethyl-2-phenoxy)titandichlorid, Dimethylsilyl(tert-butylcyclopentadienyl)(3-tert-butyl-2-phenoxy)titandichlorid, Dimethylsilyl(tert-butylcyclopentadienyl)(3-tert-butyl-5-methyl-2-phenoxy)titandichlorid, Dimethylsilyl(tert-butylcyclopentadienyl)(3,5-di-tert-butyl-2-phenoxy)titandichlorid, Dimethylsilyl(tert-butylcyclopentadienyl)(5-methyl-3-phenyl-2-phenoxy)titandichlorid, Dimethylsilyl(tert-butylcyclopentadienyl)(3-tert-butyl-5-methyl-2-phenoxy)titandichlorid, Dimethylsilyl(tert-butylcyclopentadienyl)(5-methyl-3-trimethylsilyl-2-phenoxy)titandichlorid, Dimethylsilyl(tert-butylcyclopentadienyl)(3-tert-butyl-5-methoxy-2-phenoxy)titandichlorid, Dimethylsilyl(tert-butylcyclopentadienyl)(3-tert-butyl-5-chlor-2-phenoxy)titandichlorid, Dimethylsilyl(tert-butylcyclopentadienyl)(3,5-diamyl-2-phenoxy)titandichlorid, Dimethylsilyl(tetramethylcyclopentadienyl)(2-phenoxy)titandichlorid, Dimethylsilyl(tetramethylcyclopentadienyl)(3-methyl-2-phenoxy)titandichlorid, Dimethylsilyl(tetramethylcyclopentadienyl)(3,5-dimethyl-2-phenoxy)titandichlorid, Dimethylsilyl(tetramethylcyclopentadienyl)(3-tert-butyl-2-phenoxy)titandichlorid, Dimethylsilyl(tetramethylcyclopentadienyl)(3-tert-butyl-5-methyl-2-phenoxy)titandichlorid, Dimethylsilyl(tetramethylcyclopentadienyl)(3,5-di-tert-butyl-2-phenoxy)titandichlorid, Dimethylsilyl(tetramethylcyclopentadienyl)(5-methyl-3-phenyl-2-phenoxy)titandichlorid, Dimethylsilyl(tetramethylcyclopentadienyl)(3-tert-butyl-5-methyl-2-phenoxy)titandichlorid, Dimethylsilyl(tetramethylcyclopentadienyl)(5-methyl-3-trimethylsilyl-2-phenoxy)titandichlorid, Dimethylsilyl(tetramethylcyclopentadienyl)(3-tert-butyl-5-methoxy-2-phenoxy)titandichlorid, Dimethylsilyl(tetramethylcyclopentadienyl)(3-tert-butyl-5-chlor-2-phenoxy)titandichlorid, Dimethylsilyl(tetramethylcyclopentadienyl)(3,5-diamyl-2-phenoxy)titandichlorid, Dimethylsilyl(trimethylsilylcyclopentadienyl)(2-phenoxy)titandichlorid, Dimethylsilyl(trimethylsilylcyclopentadienyl)(3-methyl-2-phenoxy)titandichlorid, Dimethylsilyl(trimethylsilylcyclopentadienyl)(3,5-dimethyl-2-phenoxy)titandichlorid, Dimethylsilyl(trimethylsilylcyclopentadienyl)(3-tert-butyl-2-phenoxy)titandichlorid, Dimethylsilyl(trimethylsilylcyclopentadienyl)(3-tert-butyl-5-methyl-2-phenoxy)titandichlorid, Dimethylsilyl(trimethylsilylcyclopentadienyl)(3,5-di-tert-butyl-2-phenoxy)titandichlorid, Dimethylsilyl(trimethylsilylcyclopentadienyl)(5-methyl-3-phenyl-2-phenoxy)titandichlorid, Dimethylsilyl(trimethylsilylcyclopentadienyl)(3-tert-butyl-5-methyl-2-phenoxy)titandichlorid, Dimethylsilyl(trimethylsilylcyclopentadienyl)(5-methyl-3-trimethylsilyl-2-phenoxy)titandichlorid, Dimethylsilyl(trimethylsilylcyclopentadienyl)(3-tert-butyl-5-methoxy-2-phenoxy)titandichlorid, Dimethylsilyl(trimethylsilylcyclopentadienyl)(3-tert-butyl-5-chlor-2-phenoxy)titandichlorid, Dimethylsilyl(trimethylsilylcyclopentadienyl)(3,5-diamyl-2-phenoxy)titandichlorid, Dimethylsilyl(indenyl)(2-phenoxy)titandichlorid, Dimethylsilyl(indenyl)(3-methyl-2-phenoxy)titandichlorid, Dimethylsilyl(indenyl)(3,5-dimethyl-2-phenoxy)titandichlorid, Dimethylsilyl(indenyl)(3-tert-butyl-2-phenoxy)titandichlorid, Dimethylsilyl(indenyl)(3-tert-butyl-5-methyl-2-phenoxy)titandichlorid, Dimethylsilyl(indenyl)(3,5-di-tert-butyl-2-phenoxy)titandichlorid, Dimethylsilyl(indenyl)(5-methyl-3-phenyl-2-phenoxy)titandichlorid, Dimethylsilyl(indenyl)(3-tert-butyl-5-methyl-2-phenoxy)titandichlorid, Dimethylsilyl(indenyl)(5-methyl-3-trimethylsilyl-2-phenoxy)titandichlorid, Dimethylsilyl(indenyl)(3-tert-butyl-5-methoxy-2-phenoxy)titandichlorid, Dimethylsilyl(indenyl)(3-tert-butyl-5-chlor-2-phenoxy)titandichlorid, Dimethylsilyl(indenyl)(3,5-diamyl-2-phenoxy)titandichlorid, Dimethylsilyl(fluorenyl)(2-phenoxy)titandichlorid, Dimethylsilyl(fluorenyl)(3-methyl-2-phenoxy)titandichlorid, Dimethylsilyl(fluorenyl)(3,5-dimethyl-2-phenoxy)titandichlorid, Dimethylsilyl(fluorenyl)(3-tert-butyl-2-phenoxy)titandichlorid, Dimethylsilyl(fluorenyl)(3-tert-butyl-5-methyl-2-phenoxy)titandichlorid, Dimethylsilyl(fluorenyl)(3,5-di-tert-butyl-2-phenoxy)titandichlorid, Dimethylsilyl(fluorenyl)(5-methyl-3-phenyl-2-phenoxy)titandichlorid, Dimethylsilyl(fluorenyl)(3-tert-butyl-5-methyl-2-phenoxy)titandichlorid, Dimethylsilyl(fluorenyl)(5-methyl-3-trimethylsilyl-2-phenoxy)titandichlorid, Dimethylsilyl(fluorenyl)(3-tert-butyl-5-methoxy-2-phenoxy)titandichlorid, Dimethylsilyl(fluorenyl)(3-tert-butyl-5-chlor-2-phenoxy)titandichlorid, Dimethylsilyl(fluorenyl)(3,5-diamyl-2-phenoxy)titandichlorid, Dimethylsilyl(tetramethylcyclopentadienyl)(1-naphthox-2-yl)titandichlorid usw., die Verbindungen, in denen (Cyclopentadienyl) dieser Verbindungen in (Dimethylcyclopentadienyl), (Trimethylcyclopentadienyl), (Ethylcyclopentadienyl), (n-Propylcyclopentadienyl), (Isopropylcyclopentadienyl), (sec-Butylcyclopentadienyl), (Isobutylcyclopentadienyl), (tert-Butyldimethylsilylcyclopentadienyl), (Phenylcyclopentadienyl), (Methylindenyl) oder (Phenylindenyl) geändert wurde; die Verbindungen, in denen (2-Phenoxy) in (3-Phenyl-2-phenoxy), (3-Trimethylsilyl-2-phenoxy) oder (3-tert-Butyldimethylsilyl-2-phenoxy) geändert wurde; die Verbindungen, in denen Dimethylsilyl in Diethylsilyl, Diphenylsilyl oder Dimethoxysilyl geändert wurde; die Verbindungen, in denen Titan in Zirkonium oder Hafnium geändert wurde; die Verbindungen, in denen Dichlorid in Dibromid, Dijodid, Bis(dimethylamid), Bis(diethylamid), Di-n-butoxid oder Diisopropoxid geändert wurde, die Übergangsmetallkomplexe sind, in denen J in der chemischen Formel [I] ein anderes Atom der Gruppe XIV des Periodensystems als ein Kohlenstoffatom ist.

Beispiele des Übergangsmetallkomplexes der allgemeinen Formel [II] schließen ein:
 μ -Oxobis{isopropyliden(cyclopentadienyl)(2-phenoxy)titanchlorid}, μ -Oxobis{isopropyliden(cyclopentadienyl)(2-phenoxy)titanmethoxid}, μ -Oxobis{isopropyliden(cyclopentadienyl)(3-tert-butyl-5-methyl-2-phenoxy)titanchlorid}, μ -Oxobis{isopropyliden(cyclopentadienyl)(3-tert-butyl-5-methyl-2-phenoxy)titanmethoxid}, μ -Oxobis{isopropyliden(methylcyclopentadienyl)(2-phenoxy)titanchlorid}, μ -Oxobis{isopropyliden(methylcyclopentadienyl)(2-phenoxy)titanmethoxid}, μ -Oxobis{isopropyliden(methylcyclopentadienyl)(3-tert-butyl-5-methyl-2-phenoxy)titanchlorid}, μ -Oxobis{isopropyliden(methylcyclopentadienyl)(3-tert-butyl-5-methyl-2-phenoxy)titanmethoxid}, μ -Oxobis{isopropyliden(tetramethylcyclopentadienyl)(2-phenoxy)titanchlorid}, μ -Oxobis{isopropyliden(tetramethylcyclopentadienyl)(2-phenoxy)titanmethoxid}, μ -Oxobis{isopropyliden(tetramethylcyclopentadienyl)(3-tert-butyl-5-methyl-2-phenoxy)ti-

5

10

15
20

25

30

- (B1) einer Organoaluminiumverbindung der allgemeinen Formel $E^1_aAlZ_{3-a}$,
 (B2) einem cyclischen Aluminoxan mit einer Struktur der allgemeinen Formel $\{-Al(E^2)-O-\}_b$ und
 (B3) einem linearen Aluminoxan mit einer Struktur der allgemeinen Formel $E^3\{Al(E^3)-O-\}_cAlE^3_2$

40

45

50

55

60

Die Borverbindung (C) wird wie folgt erklärt:

Als Borverbindung (C) kann eine von Borverbindung (C₁) der allgemeinen Formel $\text{BO}^1\text{O}^2\text{O}^3$, Borverbindung (C₂) der

allgemeinen Formel $G^+(BQ^1Q^2Q^3Q^4)^-$ und Borverbindung (C_3) der allgemeinen Formel $(L-H)^+(BQ^1Q^2Q^3Q^4)^-$ verwendet werden.

In der Borverbindung (C_1) der allgemeinen Formel $BQ^1Q^2Q^3$ stellt B ein dreiwertiges Boratom dar und können Q^1 bis Q^3 gleich oder verschieden sein und stellen ein Halogenatom, einen Kohlenwasserstoffrest, einen halogenierten Kohlenwasserstoffrest, eine substituierte Silylgruppe, einen Alkoxyrest oder eine disubstituierte Aminogruppe dar. Q^1 bis Q^3 stellen vorzugsweise ein Halogenatom, ein Kohlenwasserstoffatom mit 1–20 Kohlenstoffatomen, ein halogeniertes Kohlenwasserstoffatom mit 1–20 Kohlenstoffatomen, eine substituierte Silylgruppe mit 1–20 Kohlenstoffatomen, einen Alkoxyrest mit 1–20 Kohlenstoffatomen oder eine disubstituierte Aminogruppe mit 2–20 Kohlenstoffatomen dar. Q^1 bis Q^3 stellen stärker bevorzugt ein Halogenatom, einen Kohlenwasserstoffrest mit 1–20 Kohlenstoffatomen oder einen halogenierten Kohlenwasserstoffrest mit 1–20 Kohlenstoffatomen dar. Q^1 bis Q^4 stellen weiter stärker bevorzugt einen fluorierten Kohlenwasserstoffrest mit 1–20 Kohlenstoffatomen und mindestens einem Fluoratom dar. Q^1 bis Q^4 stellen insbesondere bevorzugt einen fluorierten Arylrest mit 6–20 Kohlenstoffatomen und mindestens einem Fluoratom dar.

Spezielle Beispiele der Verbindung (C_1) schließen Tris(pentafluorphenyl)boran, Tris(2,3,5,6-tetrafluorphenyl)boran, Tris(2,3,4,5-tetrafluorphenyl)boran, Tris(3,4,5-trifluorphenyl)boran, Tris(2,3,4-trifluorphenyl)boran, Phenylbis(pentafluorphenyl)boran usw. ein. Unter ihnen ist Tris(pentafluorphenyl)boran am stärksten bevorzugt.

In der Borverbindung (C_2) der allgemeinen Formel $G^+(BQ^1Q^2Q^3Q^4)^-$ stellt G^+ ein anorganisches oder organisches Kation dar; stellt B ein dreiwertiges Boratom dar; und weisen Q^1 bis Q^4 die gleiche Bedeutung wie Q^1 bis Q^3 im vorstehenden (C_1) auf.

In der Verbindung der allgemeinen Formel $G^+(BQ^1Q^2Q^3Q^4)^-$ schließen spezielle Beispiele von G^+ als anorganisches Kation ein Ferroceniumkation, alkylsubstituiertes Ferroceniumkation, Silberkation usw. ein und spezielle Beispiele von G^+ als organisches Kation schließen ein Triphenylmethylkation usw. ein. G^+ ist vorzugsweise ein Carbeniumkation, stärker bevorzugt ein Triphenylmethylkation. Beispiele von $(BQ^1Q^2Q^3Q^4)^-$ schließen Tetrakis(pentafluorphenyl)borat, Tetrakis(2,3,5,6-tetrafluorphenyl)borat, Tetrakis(2,3,4,5-tetrafluorphenyl)borat, Tetrakis(3,4,5-trifluorphenyl)borat, Tetrakis(2,3,4-trifluorphenyl)borat, Phenyltris(pentafluorphenyl)borat, Tetrakis(3,5-bistrifluorphenylmethyl)borat und dgl. ein.

Beispiele spezieller Kombinationen von Verbindungen der allgemeinen Formel C^2 schließen Ferroceniumtetrakis(pentafluorphenyl)borat, 1,1'-Dimethylferroceniumtetrakis(pentafluorphenyl)borat, Silbertetrakis(pentafluorphenyl)borat, Triphenylmethyltetrakis(pentafluorphenyl)borat, Triphenylmethyltetrakis(3,5-bistrifluorphenyl)borat und dgl. ein. Unter ihnen ist Triphenylmethyltetrakis(pentafluorphenyl)borat am stärksten bevorzugt.

In der Verbindung (C_3) der allgemeinen Formel $(L-H)^+(BQ^1Q^2Q^3Q^4)^-$ stellt L eine neutrale Lewis-Säure dar; stellt $(L-H)^+$ eine Brönsted-Säure dar; stellt B ein dreiwertiges Boratom dar; und weisen Q^1 bis Q^4 die gleiche Bedeutung wie Q^1 bis Q^3 im vorstehenden (C_1) auf.

In der Verbindung der allgemeinen Formel $(L-H)^+(BQ^1Q^2Q^3Q^4)^-$ schließen spezielle Beispiele von $(L-H)^+$ als Brönsted-Säure trialkylsubstituiertes Ammonium, N,N-Dialkylanilinium, Dialkylammonium, Triarylphosphonium usw. ein, und spezielle Beispiele von $(BQ^1Q^2Q^3Q^4)^-$ schließen die gleichen wie die vorstehend beschriebenen ein.

Beispiele der speziellen Kombination von $(L-H)^+(BQ^1Q^2Q^3Q^4)^-$ schließen Triethylaminoniumtetrakis(pentafluorphenyl)borat, Tripropylammoniumtetrakis(pentafluorphenyl)borat, Tri(n-butyl)ammoniumtetrakis(pentafluorphenyl)borat, Tri(n-butyl)ammoniumtetrakis(3,5-bistrifluormethylphenyl)borat, N,N-Dimethylaniliniumtetrakis(pentafluorphenyl)borat, N,N-Diethylaniliniumtetrakis(pentafluorphenyl)borat, N,N-2,4,6-Pentamethylaniliniumtetrakis(pentafluorphenyl)borat, N,N-Dimethylammoniumtetrakis(3,5-bistrifluormethylphenyl)borat, Diisopropylammoniumtetrakis(pentafluorphenyl)borat, Dicyclohexylammoniumtetrakis(pentafluorphenyl)borat, Triphenylphosphoniumtetrakis(pentafluorphenyl)borat, Tri(methylphenyl)phosphoniumtetrakis(pentafluorphenyl)borat, Tri(dimethylphenyl)phosphoniumtetrakis(pentafluorphenyl)borat usw. ein. Unter ihnen ist Tri(n-butyl)ammoniumtetrakis(pentafluorphenyl)borat oder N,N-Dimethylaniliniumtetrakis(pentafluorphenyl)borat am stärksten bevorzugt.

Bei der Copolymerisation wird ein Katalysator zur Olefinpolymerisation verwendet, der den Übergangsmetallkomplex (A) der allgemeinen Formel [I] und die vorstehend erwähnte(n) Verbindung(en) (B) und/oder (C) umfaßt. Bei Verwendung eines Katalysators zur Olefinpolymerisation, der die zwei Bestandteile (A) und (B) umfaßt, sind bevorzugte Verbindungen (B) das vorstehend erwähnte cyclische Aluminoxan (B2) und/oder das lineare Aluminoxan (B3). Als andere bevorzugte Art eines Katalysators zur Olefinpolymerisation, kann ein Katalysator zur Olefinpolymerisation aufgeführt werden, der (A), (B) und (C) umfaßt, wobei (B1) bevorzugt ist.

Jeder Katalysatorbestandteil wird so verwendet, daß das Molverhältnis von (B) zu (A) vorzugsweise etwa 0.1 bis 10 000, stärker bevorzugt etwa 5 bis 2000, und das Molverhältnis von (C) zu (A) vorzugsweise etwa 0.1 bis 100, stärker bevorzugt etwa 0.5 bis 10, beträgt.

Bezüglich der Konzentration jedes Katalysatorbestandteils, der im Zustand einer Lösung oder im Zustand einer Suspension im Lösungsmittel verwendet wird, wird die optimale Wahl abhängig von z. B. der Kapazität der Apparatur für die Zufuhr jedes Bestandteils in den Polymerisationsreaktor und dgl. getroffen. Jeder Bestandteil wird so verwendet, daß die Menge an (A) vorzugsweise etwa 0.01 bis 500 $\mu\text{mol/g}$, stärker bevorzugt etwa 0.05 bis 100 $\mu\text{mol/g}$, weiter bevorzugt etwa 0.05 bis 50 $\mu\text{mol/g}$, beträgt, die Menge an (B) vorzugsweise etwa 0.01 bis 10 000 $\mu\text{mol/g}$, stärker bevorzugt etwa 0.1 bis 5000 $\mu\text{mol/g}$, am stärksten bevorzugt etwa 0.1 bis 2000 $\mu\text{mol/g}$, in bezug auf Al-Atome, beträgt und die Menge an (C) vorzugsweise etwa 0.01 bis 500 $\mu\text{mol/g}$, stärker bevorzugt etwa 0.05 bis 200 $\mu\text{mol/g}$, am stärksten bevorzugt etwa 0.05 bis 100 $\mu\text{mol/g}$, beträgt.

Für die Herstellung des Bestandteils (a) sind eine Lösungspolymerisation unter Verwendung eines aliphatischen Kohlenwasserstoffs, wie Butan, Pentan, Hexan, Heptan, Octan und dgl., eines aromatischen Kohlenwasserstoffs, wie Benzol, Toluol und dgl., oder eines halogenierten Kohlenwasserstoffs, wie Dichlormethan und dgl., als Lösungsmittel; oder eine Aufschlammungspolymerisation, eine Gasphasenpolymerisation in einem gasförmigen Monomer und dgl. möglich und solche Polymerisationsverfahren können als kontinuierliches oder chargenweises Verfahren durchgeführt werden. Die Polymerisationstemperatur kann im Bereich von etwa -50 bis 200°C , vorzugsweise im Bereich von etwa -20 bis 100°C , liegen, und der Polymerisationsdruck beträgt vorzugsweise etwa Atmosphärendruck bis etwa 60 kg/cm^2 Überdruck. Die

Polymerisationsdauer wird geeigneterweise allgemein abhängig von der zu verwendenden Art des der Reaktionsapparatur festgelegt, und Bereiche von etwa 1 Minute bis 20 Stunden können angewandt werden. Weiter kann ein Kettenübertragungsmittel, wie z. B. Wasserstoff, falls gewünscht zur Einstellung des Molekulargewichts des Polymers zugegeben werden.

5 Als spezielle Beispiele des Bestandteils (b) können ein Polypropylen, Poly-1-buten, Poly-4-methyl-1-penten, Poly-1-hexen, kristallines Propylen-Ethylen-Copolymer, kristallines Propylen-1-Buten-Copolymer und dgl. aufgeführt werden, und unter ihnen sind ein Polypropylen und Poly-1-buten mit einem Schmelzpunkt, gemessen mit Differentialscanningkalorimetrie (DSC), von etwa 30 bis 130°C bevorzugt. Als Polypropylen können isotaktische Polypropylene oder syndiotaktische Polypropylene verwendet werden und beispielhaft unter ihnen können Propylene des Homotyps, Propylene des statistischen Typs, die ein Comonomer enthalten, oder Propylene des Blocktyps, erhalten durch Mehrschrittpolymerisation, aufgeführt werden. Das Propylen kann durch ein Gasphasenpolymerisationsverfahren, Massepolymerisationsverfahren und Lösungspolymerisationsverfahren oder mit einem Mehrschrittpolymerisationsverfahren, erhalten durch irgendeine Kombination davon, hergestellt werden. Das Zahlenmittel des Molekulargewichts dieses Polymers ist nicht besonders beschränkt, wird aber vorzugsweise innerhalb des Bereichs von etwa 10 000 bis 1 000 000 eingestellt.

15 Als Bestandteil (b) können entsprechende im Handel erhältliche Produkte verwendet werden.

Wenn von der Copolymermasse auf Olefinbasis, die die Bestandteile (a) und (b) enthält, verlangt wird, daß sie ausgezeichnete Schlagfestigkeit, Hitzebeständigkeit und Antiweißfärbemittel aufweist, ist sie vorzugsweise eine Copolymermasse auf Olefinbasis, in der die Masse etwa 1 bis 30 Gew.-% des Bestandteils (a) und etwa 70 bis 99 Gew.-% des Bestandteils (b) umfaßt und der Bestandteil (b) eine Harzmasse auf Polypropylenbasis ist, die durch Copolymerisation von 20 Ethylen mit Propylen mit einem Zwei- oder Mehrschrittverfahren erhalten wird, wobei im ersten Schritt ein Homopolymer von Propylen oder ein Ethylen-Propylen-Copolymer mit einem Ethylengehalt von 5.0 Gew.-% oder weniger erhalten wird, im zweiten und den späteren Schritten ein Ethylen-Propylen-Copolymer mit einem Ethylengehalt von 40 bis 85 Gew.-% erhalten wird und das Gewichtsverhältnis des im ersten Schritt erhaltenen Polymers zu dem im zweiten und späteren Schritten erhaltenen Polymer 50/50 bis 90/10 beträgt. Die Copolymermasse auf Olefinbasis umfaßt vorzugsweise 25 3–15 Gew.-% (a) und 85–97 Gew.-% (b). Der Bestandteil (a) in der Copolymermasse auf Olefinbasis mit ausgezeichneter Schlagfestigkeit, Hitzebeständigkeit und Antiweißfärbeseigenschaft ist ein Copolymer auf Olefinbasis, erhalten durch Copolymerisation von zwei oder mehreren Olefinen, wobei die Olefine ausgewählt sind aus Ethylen, Propylen und α -Olefinen mit 4 bis 20 Kohlenstoffatomen und die Gesamtzahl der Kohlenstoffatome der ausgewählten Olefine 6 oder mehr beträgt.

30 Es ist erforderlich, daß die Gesamtzahl der Kohlenstoffatome der ausgewählten Olefine 6 oder mehr beträgt. Wenn Olefine so gewählt werden, daß die Gesamtzahl der Kohlenstoffatome geringer als 6 ist, besitzt ein geformter Gegenstand, der unter Verwendung der erhaltenen Copolymermasse auf Olefinbasis erhalten wird, eine schlechte Hitzebeständigkeit und Antiweißfärbeseigenschaft.

Die α -Olefine mit 4 bis 20 Kohlenstoffatomen und Kombinationen davon schließen die für den Bestandteil (a) beschriebenen ein.

35 Der Bestandteil (a) in der Copolymermasse auf Olefinbasis ist vorzugsweise ein Copolymer auf Olefinbasis, erhalten durch Copolymerisation eines cyclischen Olefins und zwei oder mehreren Olefinen, wobei die Olefine ausgewählt sind aus Ethylen, Propylen und α -Olefinen mit 4 bis 20 Kohlenstoffatomen und die Gesamtzahl der Kohlenstoffatome der ausgewählten Olefine 6 oder mehr beträgt. Hier sind die vorstehend beschriebenen "zwei oder mehreren Olefine" und das 40 "cyclische Olefin" voneinander verschiedene Einheiten.

Die bevorzugten cyclischen Olefine schließen die für den Bestandteil (a) beschriebenen ein.

Der Gehalt des cyclischen Olefins im Bestandteil (a) in der Copolymermasse auf Olefinbasis beträgt vorzugsweise etwa 0.01 bis 20 mol.-%, stärker bevorzugt etwa 0.05 bis 15 mol.-%, weiter bevorzugt etwa 0.1 bis 10 mol.-%, insbesondere bevorzugt etwa 0.15 bis 5 mol.-%. Wenn der Gehalt des cyclischen Olefins zu gering ist, kann ein Formkörper, der 45 unter Verwendung der erhaltenen Copolymermasse auf Olefinbasis erhalten wird, schlecht in der Hitzebeständigkeit sein, andererseits kann, wenn der Gehalt des cyclischen Olefins zu hoch ist, das Verhältnis zwischen Schlagfestigkeit und Antiweißfärbeseigenschaft eines Formkörpers, der unter Verwendung der erhaltenen Copolymermasse auf Olefinbasis erhalten wird, unausgewogen sein.

Als Olefin im Bestandteil (a) in der Copolymermasse auf Olefinbasis können Propylen oder Ethylen und Propylen 50 darin enthalten sein.

Der Gehalt an Ethylen als Olefin im Bestandteil (a) in der Copolymermasse auf Olefinbasis beträgt vorzugsweise etwa 90 mol.-% oder weniger, stärker bevorzugt etwa 80 mol.-% oder weniger, noch stärker bevorzugt etwa 70 mol.-% oder weniger, besonders bevorzugt etwa 60 mol.-% oder weniger und am stärksten bevorzugt etwa 50 mol.-% oder weniger, um eine Verbesserung der Antiweißfärbeseigenschaft der Copolymermasse auf Olefinbasis zu bewirken. Wenn der Gehalt 55 nicht innerhalb des vorstehend beschriebenen Bereichs liegt, kann das Copolymer auf Olefinbasis einen von einer Methylenkette abgeleiteten Kristall enthalten, und ein unter Verwendung der erhaltenen Copolymermasse auf Olefinbasis erhaltener geformter Gegenstand kann eine geringe Antiweißfärbeseigenschaft aufweisen.

Andererseits beträgt, wenn Niedertemperaturbeständigkeit insbesondere erforderlich ist, der Gehalt an Propylen im Bestandteil (a) in der Copolymermasse auf Olefinbasis vorzugsweise etwa 90 mol.-% oder weniger, stärker bevorzugt 60 etwa 80 mol.-% oder weniger, noch stärker bevorzugt etwa 70 mol.-% oder weniger, besonders bevorzugt etwa 60 mol.-% oder weniger und am stärksten bevorzugt etwa 50 mol.-% oder weniger. Wenn der Gehalt nicht innerhalb des vorstehend beschriebenen Bereichs liegt, kann ein unter Verwendung der erhaltenen Copolymermasse auf Olefinbasis erhaltener geformter Gegenstand schlecht in der Schlagfestigkeit bei niedrigeren Temperaturen sein.

Vorzugsweise erfüllt der Bestandteil (a) in der Copolymermasse auf Olefinbasis die folgende Formel:

65
$$[y/(x+y)] \geq 0.2,$$

stärker bevorzugt die Formel:

$[y/(x+y)] \geq 0.3$,

noch stärker bevorzugt die Formel:

$[y/(x+y)] \geq 0.4$,

und besonders bevorzugt die Formel:

$[y/(x+y)] \geq 0.5$

(wobei x den Gehalt (mol.-%) von Ethylen im Bestandteil (a) darstellt und y den Gehalt (mol.-%) der α -Olefine mit 4 bis 20 Kohlenstoffatomen im Bestandteil (a) darstellt).

Wenn die vorstehend beschriebene Formel nicht erfüllt wird, kann ein unter Verwendung der erhaltenen Copolymermasse auf Olefinbasis erhaltener geformter Gegenstand eine geringe Antiweißfärbereigenschaft aufweisen.

Der Bestandteil (a) in der Copolymermasse auf Olefinbasis weist eine Grenzviskosität $[\eta]$, gemessen unter Verwendung von Tetralin als Lösungsmittel bei einer Temperatur von 135°C, von vorzugsweise etwa 0.3 bis 10, stärker bevorzugt etwa 0.5 bis 7, noch stärker bevorzugt etwa 0.7 bis 5, auf. Wenn die Grenzviskosität zu gering ist, kann ein unter Verwendung der erhaltenen Copolymermasse auf Olefinbasis erhaltener geformter Gegenstand eine geringe Hitzebeständigkeit aufweisen. Andererseits kann, wenn die Grenzviskosität zu hoch ist, ein unter Verwendung der erhaltenen Copolymermasse auf Olefinbasis erhaltener geformter Gegenstand eine geringe Antiweißfärbereigenschaft aufweisen. Das Verfahren zum Messen der Grenzviskosität $[\eta]$ ist das gleiche wie das für den Bestandteil (a) beschriebene.

Der Bestandteil (a) in der Copolymermasse auf Olefinbasis weist vorzugsweise eine Molekulargewichtsverteilung (M_w/M_n), gemessen mit Gelpermeationschromatographie (GPC), von 3 oder weniger auf. Wenn die Molekulargewichtsverteilung zu breit ist, kann, wenn das Copolymer als Modifikator verwendet wird, die erhaltene Copolymermasse auf Olefinbasis schlecht in der Antiweißfärbereigenschaft sein. Das Verfahren zum Messen der Molekulargewichtsverteilung ist das gleiche wie das für Bestandteil (a) beschriebene.

Vorzugsweise weist der Bestandteil (a) in der Copolymermasse auf Olefinbasis weder einen Peak von 1 J/g oder mehr, bezogen auf das Schmelzen eines Kristalls, noch einen Peak von 1 J/g oder mehr, bezogen auf die Kristallisation, bei Messen mit Differentialscannungskalorimetrie (DSC), auf. Wenn ein solcher Peak vorhanden ist, kann ein unter Verwendung der erhaltenen Copolymermasse auf Olefinbasis erhaltener geformter Gegenstand eine geringe Antiweißfärbereigenschaft aufweisen. Das Meßverfahren mit Differentialscannungskalorimetrie ist das gleiche wie das für Bestandteil (a) beschriebene.

Der Bestandteil (a) in der Copolymermasse auf Olefinbasis kann unter Verwendung eines bekannten Ziegler-Natta-Katalysators oder Katalysators auf Metallocenbasis hergestellt werden. Ein Katalysator auf Metallocenbasis wird bevorzugt verwendet, da ein Copolymer mit hohem Molekulargewicht, enger Molekulargewichtsverteilung und enger Zusammensetzungsverteilung erhalten wird. Als Katalysator auf Metallocenbasis können Komplexe eines Übergangsmetalls der Gruppe IVA bis Gruppe VIA des Periodensystems aufgeführt werden, die mindestens ein Cyclopentadienylgerüst enthalten. Als spezielles Beispiel des Katalysators auf Metallocenbasis können zum Beispiel die in JP-A-9-12635 und 9-151205 beschriebenen Katalysatoren auf Metallocenbasis aufgeführt werden, auf die hier vollständig Bezug genommen wird.

Inbesondere ist in dem Bestandteil (a) in der Copolymermasse auf Olefinbasis bevorzugt, daß die Konfiguration von Propylen und/oder der α -Olefinseitenkette mit 4 bis 20 Kohlenstoffatomen ataktische Struktur aufweist. Wenn sie keine ataktische Struktur aufweist, kann, wenn das Copolymer als Modifikator verwendet wird, die erhaltene Copolymermasse auf Olefinbasis schlecht in der Antiweißfärbereigenschaft sein. Um ataktische Stereoregularität im Copolymer bereitzustellen, können zwei oder mehrere Olefine, wobei die Olefine ausgewählt sind aus Ethylen, Propylen und α -Olefinen mit 4 bis 20 Kohlenstoffatomen und die Gesamtzahl der Kohlenstoffatome der ausgewählten Olefine 6 oder mehr beträgt, und ein cyclisches Olefin in Gegenwart eines Komplexes eines Übergangsmetalls der Gruppe IVA bis Gruppe VIA im Periodensystem, der mindestens ein Cyclopentadienylgerüst enthält und nicht stereospezifische Struktur aufweist, zur Herstellung des Copolymers copolymerisiert werden. Der Komplex eines Übergangsmetalls mit einer nicht stereospezifischen Struktur bedeutet einen Komplex, der weder Cs-Antipode noch Cn-Antipode umfaßt (n stellt eine ganze Zahl von 1 oder mehr dar).

Der Bestandteil (a) in der Copolymermasse auf Olefinbasis kann durch Copolymerisation von zwei oder mehreren Olefinen, wobei die Olefine aus Ethylen, Propylen und α -Olefinen mit 4 bis 20 Kohlenstoffatomen ausgewählt sind und die Gesamtzahl der Kohlenstoffatome der ausgewählten Olefine 6 oder mehr beträgt, und eines cyclischen Olefins in Gegenwart eines Katalysators zur Olefinpolymerisation, bestehend aus Bestandteil (A), (B) und/oder (C), der für Bestandteil (a) beschrieben ist, hergestellt werden.

Spezielle Beispiele, verwendete Mengen und Verfahren zur Verwendung der Bestandteile (A), (B) und (C) schließen jene im Abschnitt für den Bestandteil (a) beschriebenen ein.

Der Bestandteil (b) in der Copolymermasse auf Olefinbasis mit ausgezeichneter Schlagfestigkeit, Hitzebeständigkeit und Antiweißfärbereigenschaft ist eine Harzmasse auf Polypropylenbasis, erhalten durch Copolymerisation von Ethylen mit Propylen in einem Zwei- oder Mehrschrittverfahren, wobei im ersten Schritt ein Homopolymer von Propylen oder ein Ethylen-Propylen-Copolymer mit einem Ethylengehalt von etwa 5.0 Gew.-% oder weniger erhalten wird, im zweiten und in den späteren Schritten ein Ethylen-Propylen-Copolymer mit einem Ethylengehalt von etwa 40 bis 85 Gew.-% erhalten wird und das Gewichtsverhältnis des im ersten Schritt erhaltenen Polymers zu dem im zweiten und in den späteren Schritten erhaltenen Polymer etwa 50/50 bis etwa 90/10 beträgt. (Nachstehend wird ein Homopolymer von Propylen oder ein im ersten Schritt erhaltenes Ethylen-Propylen-Copolymer manchmal als "Copolymer-1" bezeichnet, und ein im zweiten oder in den späteren Schritten erhaltenes Ethylen-Propylen-Copolymer wird manchmal als "Copolymer-2" be-

zeichnet.) Der Ethylengehalt des Copolymers-1 beträgt etwa 5.0 Gew.-% oder weniger. Wenn der Ethylengehalt über etwa 5.0 Gew.-% liegt, weist ein Formkörper, der unter Verwendung der erhaltenen Copolymermasse auf Olefinbasis erhalten wird, eine geringe Hitzebeständigkeit auf.

Der Ethylengehalt des Copolymers-2 beträgt etwa 40 bis 85 Gew.-%. Wenn der Ethylengehalt zu gering ist, weist der unter Verwendung der erhaltenen Copolymermasse auf Olefinbasis erhaltene geformte Gegenstand unzureichende Antiweißfärbereigenschaft auf, andererseits weist, wenn der Ethylengehalt zu hoch ist, ein unter Verwendung der erhaltenen Copolymermasse auf Olefinbasis erhaltener geformter Gegenstand verminderte Schlagfestigkeit auf.

Das Gewichtsverhältnis von Copolymer-1 zu Copolymer-2 beträgt etwa 50/50 bis etwa 90/10. Wenn die Menge an Copolymer-1 zu gering ist (die Menge an Copolymer-2 zu hoch ist), kann keine ausreichende Antiweißfärbereigenschaft erhalten werden, andererseits kann, wenn die Menge an Copolymer-1 zu hoch ist (die Menge an Copolymer-2 zu gering ist), keine ausreichende Schlagfestigkeit erhalten werden.

Das Copolymer-1 und Copolymer-2 können eine kleine Menge, zum Beispiel etwa 1 bis 5 Gew.-%, eines oder mehrerer α -Olefine (zum Beispiel Buten-1, Hexen-1, Octen-1 und dgl.), die von Propylen und Ethylen verschieden sind, enthalten.

Der Bestandteil (b) in der Copolymermasse auf Olefinbasis wird manchmal allgemein "Blockpolypropylen" oder "hochschlagbeständiges Polypropylen" genannt, und entsprechende im Handel erhältliche Produkte können verwendet werden.

Wenn die Menge des Bestandteils (a) zu gering ist, (die Menge des Bestandteils (b) zu hoch ist), kann die Verbesserung der Antiweißfärbereigenschaft durch Zugabe des Bestandteils (a) geringer werden. Andererseits zeigt, wenn die Menge des Bestandteils (a) zu hoch ist (die Menge des Bestandteils (b) zu gering ist), ein geformter Gegenstand, der unter Verwendung der erhaltenen Copolymermasse auf Olefinbasis erhalten wird, eine deutliche Verringerung in der Hitzebeständigkeit, was praktisch nachteilig ist.

Die Copolymermasse auf Olefinbasis mit ausgezeichneter Schlagfestigkeit, Hitzebeständigkeit und Antiweißfärbereigenschaft kann eine Copolymermasse auf Olefinbasis sein, die 100 Gew.-Teile der vorstehend beschriebenen Copolymermasse auf Olefinbasis und 20 Gew.-Teile oder weniger des folgenden Bestandteils (j) umfaßt.

(j): ein Polyethylen mit einer Dichte von 0.940 g/cm^3 oder mehr

Unter Verwendung des Bestandteils (j) wird die Antiweißfärbereigenschaft eines unter Verwendung der erhaltenen Copolymermasse auf Olefinbasis erhaltenen geformten Gegenstands weiter verbessert. Die Dichte des Bestandteils (j) beträgt 0.940 g/cm^3 oder mehr. Wenn die Dichte zu gering ist, verschlechtert sich die Prägeeigenschaft, die eine der sekundären Verarbeitungseigenschaften beim Formen eines Plattenprodukts mit einem Extrusionsformverfahren unter Verwendung der erhaltenen Copolymermasse auf Olefinbasis ist, unerwünschterweise. Das Verhältnis des Bestandteils (j) beträgt 20 Gew.-Teile maximal und vorzugsweise 5 bis 15 Gew.-Teile. Wenn er in einer Menge über 20 Gew.-Teilen verwendet wird, verschlechtert sich die Prägeeigenschaft einer Platte bei Herstellung eines plattengeformten Artikels mit einem Extrusionsformverfahren und weiter könnte ein Ablösen zwischen Schichten der Platte unerwünscht bewirkt werden.

Wenn ein plattengeformter Gegenstand durch ein Extrusionsformverfahren unter Verwendung der Copolymermasse auf Olefinbasis hergestellt wird, ist erwünscht, daß der Schmelzindex der Copolymermasse auf Olefinbasis auf etwa 0.1 bis 10 g/10 Minuten, vorzugsweise etwa 0.5 bis 5 g/10 Minuten, eingestellt wird. Wenn der Schmelzindex geringer als etwa 0.1 g/10 Minuten ist, nimmt die Produktivität beim Extrusionsformen übermäßig ab und weiter treten ein Verziehen und Wellen beim erhaltenen plattengeformten Gegenstand auf, ähnlich ist die Prägeeigenschaft fehlerhaft und das Aussehen verschlechtert sich, daher nimmt der kommerzielle Wert ab.

Zu der Copolymermasse auf Olefinbasis können Zusätze, wie ein Antioxidationsmittel, und weiter ein Antistatikmittel, Witterungsbeständigkeitsmittel, UV-Absorptionsmittel, Gleitmittel, Farbmittel, Dispergiermittel und dgl.; Füllstoffe, wie Glasfaser, Kohlenstofffaser, Metallfaser, Glasperlen, Asbest, Glimmer, Calciumcarbonat, Kaliumtitanatwhisker, Talkum, Aramidfaser, Bariumsulfat, Glasflocken, Fluorharz und dgl.; und andere kautschukartige Polymere oder thermoplastische Harze und dgl. geeigneterweise als zusätzliche Bestandteile zugegeben werden.

Die Copolymermasse auf Olefinbasis kann auch einer Vulkanisation, wie Schwefelvulkanisation, Peroxidvulkanisation, Metallionvulkanisation, Silanvulkanisation, Harzvulkanisation und dgl. in einem herkömmlich bekannten Verfahren unterzogen werden.

Zum Erhalt der Copolymermasse auf Olefinbasis können die vorstehend beschriebenen Bestandteile vorteilhafterweise unter Verwendung einer üblichen Knetvorrichtung, zum Beispiel einer Kautschukmühle, einem Brabender-Mischer, Banbury-Mischer, Knetwerk, Doppelschneckenextruder und dgl., geknetet werden. Als Knetvorrichtung kann jede Apparatur des geschlossenen Typs oder offenen Typs angewandt werden, und eine Apparatur des geschlossenen Typs, die in Verbindung mit einem Inertgas verwendet werden kann, ist bevorzugt. Die Knettemperatur ist eine Temperatur, bei der alle gemischten aufbauenden Bestandteile geschmolzen sind, und beträgt üblicherweise 160 bis 250°C , vorzugsweise 180 bis 240°C . Die Knetdauer kann nicht allgemein erörtert werden, da sie von der Art und Menge der gemischten aufbauenden Bestandteile und der Art der Knetvorrichtung abhängt. Wenn eine Knetvorrichtung, wie ein Knetwerk, Banbury-Mischer und dgl., verwendet wird, beträgt die Knetdauer etwa 3 bis 10 Minuten. Bei dem Knetverfahren können die aufbauenden Bestandteile auf einmal geknetet werden oder es kann ein mehrfach aufgeteiltes Knetverfahren verwendet werden, bei dem, nachdem ein Teil der aufbauenden Bestandteile geknetet ist, die restlichen aufbauenden Bestandteile zugegeben werden und das Kneten der Bestandteile fortgesetzt wird.

Die Copolymermasse auf Olefinbasis kann auf verschiedene Formverfahren, wie ein Spritzformverfahren, Plattenextrusionsformverfahren, Vakuumformverfahren, Hohlformverfahren, Preßformverfahren, Extrusionsformverfahren, Formverfahren und dgl. in einer Gußform, angewandt werden, wobei verschiedene geformte Gegenstände erhalten werden.

Wenn von der Copolymermasse auf Olefinbasis, die den Bestandteil (a) und den Bestandteil (b) enthält, verlangt wird,

daß sie ausgezeichnete Schlagfestigkeit und hohe Steifigkeit aufweist, ist sie vorzugsweise eine Copolymermasse auf Olefinbasis, in der die Masse etwa 1 bis 30 Gew.-% des Bestandteils (a) und etwa 70 bis 99 Gew.-% des Bestandteils (b) umfaßt und der Bestandteil (b) ein isotaktisches Polypropylen ist, das etwa 98 Gew.-% oder mehr Propylen enthält. Weiter umfaßt die Masse vorzugsweise etwa 2 bis 20 Gew.-% des Bestandteils (a) und etwa 80 bis 98 Gew.-% des Bestandteils (b), insbesondere bevorzugt etwa 3 bis 15 Gew.-% des Bestandteils (a) und etwa 85 bis 97 Gew.-% des Bestandteils (b). 5

Der Bestandteil (a) in der Copolymermasse auf Olefinbasis ist ein Copolymer auf Olefinbasis, erhalten durch Copolymerisation von zwei oder mehreren Olefinen, wobei die Olefine ausgewählt sind aus Ethylen, Propylen und α -Olefinen mit 4 bis 20 Kohlenstoffatomen und die Gesamtzahl der Kohlenstoffatome der ausgewählten Olefine 6 oder mehr beträgt. 10

Es ist erforderlich, daß die Gesamtzahl der Kohlenstoffatome der ausgewählten Olefine 6 oder mehr beträgt. Wenn Olefine so gewählt werden, daß die Gesamtzahl der Kohlenstoffatome geringer als 6 ist, weist ein geformter Gegenstand, der unter Verwendung der erhaltenen Copolymermasse auf Olefinbasis erhalten wird, eine geringe Eigenschaft, sich bei Beanspruchung nicht weiß zu verfärben, auf.

Die α -Olefine mit 4 bis 20 Kohlenstoffatomen und die Kombination davon schließen die für Bestandteil (a) beschriebenen ein. 15

Der Bestandteil (a) in der Copolymermasse auf Olefinbasis ist vorzugsweise ein Copolymer auf Olefinbasis, erhalten durch Copolymerisation eines cyclischen Olefins und zwei oder mehrerer Olefine, wobei die Olefine ausgewählt sind aus Ethylen, Propylen und α -Olefinen mit 4 bis 20 Kohlenstoffatomen und die Gesamtzahl der Kohlenstoffatome der ausgewählten Olefine 6 oder mehr beträgt. Hier sind die vorstehend beschriebenen "zwei oder mehreren Olefine" und das "cyclische Olefin" voneinander verschiedene Einheiten. 20

Die bevorzugten cyclischen Olefine schließen die für Bestandteil (a) beschriebenen ein.

Der Gehalt des cyclischen Olefins im Bestandteil (a) in der Copolymermasse auf Olefinbasis beträgt vorzugsweise etwa 0.01 bis 20 mol.-%, stärker bevorzugt etwa 0.05 bis 15 mol.-%, noch stärker bevorzugt etwa 0.1 bis 10 mol.-% und insbesondere bevorzugt etwa 0.15 bis 5 mol.-%. Wenn der Gehalt des cyclischen Olefins zu gering ist, kann ein Formkörper, der unter Verwendung der erhaltenen Copolymermasse auf Olefinbasis erhalten wird, eine schlechte Hitzebeständigkeit aufweisen, andererseits kann, wenn der Gehalt des cyclischen Olefins zu hoch ist, ein Formkörper, der unter Verwendung der erhaltenen Copolymermasse auf Olefinbasis erhalten wird, eine schlechte Schlagfestigkeit aufweisen. 25

Als Olefin im Bestandteil (a) in der Copolymermasse auf Olefinbasis können Propylen oder Ethylen und Propylen enthalten sein. 30

Der Gehalt an Ethylen als Olefin im Bestandteil (a) in der Copolymermasse auf Olefinbasis beträgt vorzugsweise etwa 90 mol.-% oder weniger, stärker bevorzugt etwa 80 mol.-% oder weniger, noch stärker bevorzugt etwa 70 mol.-% oder weniger, insbesondere bevorzugt etwa 60 mol.-% oder weniger und am stärksten bevorzugt etwa 50 mol.-% oder weniger, um eine Verbesserungswirkung der Eigenschaft der Copolymermasse auf Olefinbasis, sich bei Beanspruchung nicht weiß zu verfärben, zu erzielen. Wenn der Gehalt nicht in dem vorstehend beschriebenen Bereich eingeschlossen ist, kann das Copolymer auf Olefinbasis einen von einer Methylenkette abgeleiteten Kristall enthalten, und ein unter Verwendung der erhaltenen Copolymermasse auf Olefinbasis erhaltener geformter Gegenstand kann eine geringe Eigenschaft, sich bei Beanspruchung nicht weiß zu verfärben, aufweisen. 35

Andererseits beträgt, wenn Niedertemperaturbeständigkeit insbesondere erforderlich ist, der Gehalt an Propylen im Bestandteil (a) in der Copolymermasse auf Olefinbasis vorzugsweise etwa 90 mol.-% oder weniger, stärker bevorzugt etwa 80 mol.-% oder weniger, noch stärker bevorzugt etwa 70 mol.-% oder weniger, insbesondere bevorzugt etwa 60 mol.-% oder weniger und am stärksten bevorzugt etwa 50 mol.-% oder weniger. Wenn der Gehalt nicht innerhalb des vorstehend beschriebenen Bereichs liegt, kann ein unter Verwendung der erhaltenen Copolymermasse auf Olefinbasis erhaltener geformter Gegenstand schlecht in der Schlagfestigkeit bei niedrigeren Temperaturen sein. 40

Vorzugsweise erfüllt der Bestandteil (a) in der Copolymermasse auf Olefinbasis die folgende Formel: 45

$$[y/(x+y)] \geq 0.2,$$

stärker bevorzugt die Formel: 50

$$[y/(x+y)] \geq 0.3,$$

noch stärker bevorzugt die Formel:

$$[y/(x+y)] \geq 0.4,$$

und insbesondere bevorzugt die Formel: 55

$$[y/(x+y)] \geq 0.5$$

(wobei x den Gehalt (mol.-%) von Ethylen im Bestandteil (a) darstellt und y den Gehalt (mol.-%) der α -Olefine mit 4 bis 20 Kohlenstoffatomen im Bestandteil (a) darstellt). 60

Wenn die vorstehend beschriebene Formel nicht erfüllt wird, kann ein unter Verwendung der erhaltenen Copolymermasse auf Olefinbasis erhaltener geformter Gegenstand eine geringe Eigenschaft, sich bei Beanspruchung nicht weiß zu verfärben, aufweisen. 65

Der Bestandteil (a) in der Copolymermasse auf Olefinbasis weist eine Grenzviskosität $[\eta]$, gemessen unter Verwendung von Tetralin als Lösungsmittel bei einer Temperatur von 135°C, von vorzugsweise etwa 0.3 bis 10, stärker bevorzugt etwa 0.5 bis 7, noch stärker bevorzugt etwa 0.7 bis 5, auf. Wenn die Grenzviskosität zu gering ist, kann ein unter

Verwendung der erhaltenen Copolymermasse auf Olefinbasis erhaltener geformter Gegenstand eine geringe Eigenschaft, sich bei Beanspruchung nicht weiß zu verfärben, aufweisen. Andererseits kann, wenn die Grenzviskosität zu hoch ist, ein unter Verwendung der erhaltenen Copolymermasse auf Olefinbasis erhaltener geformter Gegenstand schlecht in der Verarbeitungseigenschaft sein. Das Verfahren zum Messen der Grenzviskosität $[\eta]$ ist das gleiche wie das für den Bestandteil (a) beschriebene.

Der Bestandteil (a) in der Copolymermasse auf Olefinbasis weist vorzugsweise eine Molekulargewichtsverteilung (Mw/Mn), gemessen mit Gelpermeationschromatographie (GPC), von 3 oder weniger auf. Wenn die Molekulargewichtsverteilung zu breit ist, kann, wenn das Copolymer als Modifikator verwendet wird, die erhaltene Copolymermasse auf Olefinbasis eine geringe Eigenschaft, sich bei Beanspruchung nicht weiß zu verfärben, aufweisen. Das Verfahren zum Messen der Molekulargewichtsverteilung ist das gleiche wie das für Bestandteil (a) beschriebene.

Vorzugsweise weist der Bestandteil (a) in der Copolymermasse auf Olefinbasis weder einen Peak von 1 J/g oder mehr, bezogen auf das Schmelzen eines Kristalls, noch einen Peak von 1 J/g oder mehr, bezogen auf die Kristallisation, beim Messen mit Differentialscanningkalorimetrie (DSC) auf. Wenn ein solcher Peak vorhanden ist, kann ein unter Verwendung der erhaltenen Copolymermasse auf Olefinbasis erhaltener geformter Gegenstand eine geringe Eigenschaft, sich bei Beanspruchung nicht weiß zu verfärben, aufweisen. Das Meßverfahren mit Differentialscanningkalorimetrie ist das gleiche wie das für Bestandteil (a) beschriebene.

Der Bestandteil (a) in der Copolymermasse auf Olefinbasis kann unter Verwendung eines bekannten Ziegler-Natta-Katalysators oder Katalysators auf Metallocenbasis hergestellt werden. Ein Katalysator auf Metallocenbasis wird bevorzugt verwendet, da ein Copolymer mit hohem Molekulargewicht, enger Molekulargewichtsverteilung und enger Zusammensetzungsverteilung erhalten wird. Als Katalysator auf Metallocenbasis können Komplexe eines Übergangsmetalls der Gruppe IVA bis Gruppe VIA des Periodensystems aufgeführt werden, die mindestens ein Cyclopentadienylgerüst enthalten. Als spezielles Beispiel des Katalysators auf Metallocenbasis können zum Beispiel die in JP-A-9-12635 und 9-151205 beschriebenen Katalysatoren auf Metallocenbasis aufgeführt werden, auf die hier vollständig Bezug genommen wird.

Inbesondere in dem Bestandteil (a) in der Copolymermasse auf Olefinbasis ist bevorzugt, daß die Konfiguration von Propylen und/oder der α -Olefinseitenkette mit 4 bis 20 Kohlenstoffatomen ataktische Struktur aufweist. Wenn sie keine ataktische Struktur aufweist, kann, wenn das Copolymer als Modifikator verwendet wird, die erhaltene Copolymermasse auf Olefinbasis eine geringe Eigenschaft, sich bei Beanspruchung nicht weiß zu verfärben, aufweisen. Um ataktische Stereoregularität im Copolymer bereitzustellen, können zwei oder mehrere Olefine, wobei die Olefine ausgewählt sind aus Ethylen, Propylen und α -Olefinen mit 4 bis 20 Kohlenstoffatomen und die Gesamtzahl der Kohlenstoffatome der ausgewählten Olefine 6 oder mehr beträgt, und ein cyclisches Olefin in Gegenwart eines Komplexes eines Übergangsmetalls der Gruppe IVA bis Gruppe VIA im Periodensystem, der mindestens ein Cyclopentadienylgerüst enthält und nichtstereospezifische Struktur aufweist, zur Herstellung des Copolymers copolymerisiert werden. Der Komplex eines Übergangsmetalls mit einer nicht stereospezifischen Struktur bedeutet einen Komplex, der weder Cs-Antipode noch Cn-Antipode umfaßt (n stellt eine ganze Zahl von 1 oder mehr dar).

Der Bestandteil (a) in der Copolymermasse auf Olefinbasis kann optimal durch Copolymerisation von zwei oder mehreren Olefinen, wobei die Olefine aus Ethylen, Propylen und α -Olefinen mit 4 bis 20 Kohlenstoffatomen ausgewählt sind und die Gesamtzahl der Kohlenstoffatome der ausgewählten Olefine 6 oder mehr beträgt, und eines cyclischen Olefins in Gegenwart eines Katalysators zur Olefinpolymerisation, bestehend aus Bestandteil (A), (B) und/oder (C), der für Bestandteil (a) beschrieben ist, hergestellt werden.

Spezielle Beispiele, verwendete Mengen und Verfahren zur Verwendung der Bestandteile (A), (B) und (C) schließen jene für den Bestandteil (a) beschriebenen ein.

Der Bestandteil (b) in der Copolymermasse auf Olefinbasis ist ein isotaktisches Polypropylen, das etwa 98 Gew.-% oder mehr Propylen enthält, und vorzugsweise ein isotaktisches Polypropylen, das etwa 98.5 bis 100 Gew.-% Propylen enthält.

Wenn der Propylengehalt in dem Bestandteil (b) in der Copolymermasse auf Olefinbasis mit ausgezeichneter Schlagfestigkeit und hoher Steifigkeit zu gering ist, werden die Steifigkeit und die Eigenschaft, sich bei Beanspruchung nicht weiß zu verfärben, schlechter.

Das isotaktische Polypropylen, das der Bestandteil (b) in der Copolymermasse auf Olefinbasis ist, wird z. B. mit einem Gasphasenpolymerisationsverfahren, Massepolymerisationsverfahren, Lösungspolymerisationsverfahren und dgl. hergestellt. Das Zahlenmittel des Molekulargewichts dieses Polymers ist nicht besonders beschränkt und liegt vorzugsweise im Bereich von 10 000 bis 1 000 000.

Der Propylengehalt in dem isotaktischen Polypropylen, das der Bestandteil (b) in der Copolymermasse auf Olefinbasis ist, kann z. B. unter Verwendung von ^{13}C -NMR und dgl. gemessen werden.

Die isotaktische Stereoregularität des Bestandteils (b) in der Copolymermasse auf Olefinbasis kann aus einem Verhältnisanteil an isotaktischer Pentade (mmmm) beurteilt werden, der aus den Peaks von Methylkohlenstoffen unter Verwendung von ^{13}C -NMR erhalten wird. Der Verhältnisanteil an isotaktischer Pentade (mmmm) eines isotaktischen Polypropylens beträgt etwa 0.70 oder mehr, vorzugsweise etwa 0.80 oder mehr, insbesondere bevorzugt etwa 0.90 oder mehr, am stärksten bevorzugt etwa 0.95 oder mehr. Wenn der Verhältnisanteil an isotaktischer Pentade nicht innerhalb des vorstehend beschriebenen Bereichs liegt, nehmen der Schmelzpunkt und die Steifigkeit von Polypropylen unerwünscht ab. Die Zuordnung eines Methylkohlenstoffpeaks und des isotaktischen Verhältnisses-Pentadenverhältnisses (mmmm) sind in New Edition Polymer Handbook II. 2.3 (Copyright The Japan Society for Analytical Chemistry, Research Committee of Polymer Analysis, 1995) beschrieben, auf das hier vollständig Bezug genommen wird.

Als Bestandteil (b) in der Copolymermasse auf Olefinbasis können entsprechende im Handel erhältliche Produkte verwendet werden.

Wenn die Menge des Bestandteils (a) zu gering ist, (die Menge des Bestandteils (b) zu hoch ist), ist die Verbesserungswirkung der Eigenschaft, sich bei Beanspruchung nicht weiß zu verfärben, schlecht. Ähnlich verschlechtert sich, wenn die Menge des Bestandteils (a) zu hoch ist (die Menge des Bestandteils (b) zu gering ist), die Steifigkeit der erhaltenen

Copolymermasse auf Olefinbasis manchmal.

Zu der Copolymermasse auf Olefinbasis können Zusätze, wie ein Antioxidationsmittel, und weiter ein Antistatikmittel, Witterungsbeständigkeitsmittel, UV-Absorptionsmittel, Gleitmittel, Farbmittel, Dispergiermittel und dgl.; Füllstoffe, wie Glasfaser, Kohlenstofffaser, Metallfaser, Glasperlen, Asbest, Glimmer, Calciumcarbonat, Kaliumtitanatwhisker, Talkum, Aramidfaser, Bariumsulfat, Glasflocken, Fluorharz und dgl.; und andere kautschukartige Polymere oder thermoplastische Harze und dgl. geeigneterweise als zusätzliche Bestandteile zugegeben werden.

Die Copolymermasse auf Olefinbasis kann falls erforderlich auch einer Vulkanisation, wie Schwefelvulkanisation, Peroxidvulkanisation, Metallionvulkanisation, Silanvulkanisation, Harzvulkanisation und dgl., mit einem herkömmlichen Verfahren unterzogen werden.

Zum Erhalt der Copolymermasse auf Olefinbasis können die vorstehend beschriebenen Bestandteile vorteilhafterweise unter Verwendung eines Extruders, Knetwerks, Banbury-Mischers, Ein- oder Doppelschneckenextruders und dgl. geknetet werden. Weiter ist Trockenmischen unter Verwendung einer Spritzformvorrichtung ebenfalls möglich.

Die Copolymermasse auf Olefinbasis kann für Kraftfahrzeuginnen- und -außen-ausstattung, mit Büroautomatisierungsinstrumenten verbundene Teile, mit Audio- und optischen und elektrischen Haushaltsgeräten verbundene Teile, Deckel von verschiedenen Flaschen, Schreibwaren, Teile von Bürogeräten, verschiedene Behälter und Batteriegehäuse und dgl. unter Verwendung der vorstehend beschriebenen ausgezeichneten Eigenschaften verwendet werden.

Wenn von der Copolymermasse auf Olefinbasis, die die Bestandteile (a) und (b) enthält, verlangt wird, daß sie ausgezeichnete Dehnung, Biegsamkeit, Transparenz und Verarbeitbarkeit aufweist, ist sie vorzugsweise eine Copolymermasse auf Olefinbasis, in der die Masse etwa 1 bis 99 Gew.-% des Bestandteils (a) und etwa 1 bis 99 Gew.-% des Bestandteils (b) umfaßt und der Bestandteil (b) eine Propylen-Ethylen-Zusammensetzung mit einer JIS A Härte, gemessen gemäß JIS K6301, von 70 bis 97 und einem Biegemodul, gemessen gemäß JIS K7203, von 50 bis 500 MPa, ist, auf welche hier vollständig Bezug genommen wird. Die Masse auf Olefinbasis umfaßt vorzugsweise etwa 5 bis 95 Gew.-% des Bestandteils (a) und etwa 5 bis 95 Gew.-% des Bestandteils (b).

Der Bestandteil (a) in der Copolymermasse auf Olefinbasis mit ausgezeichneter Dehnung, Biegsamkeit, Transparenz und Verarbeitbarkeit ist ein Copolymer auf Olefinbasis, erhalten durch Copolymerisation von zwei oder mehreren Olefinen, wobei die Olefine ausgewählt sind aus Ethylen, Propylen und α -Olefinen mit 4 bis 20 Kohlenstoffatomen und die Gesamtzahl der Kohlenstoffatome der ausgewählten Olefine 6 oder mehr beträgt.

Es ist erforderlich, daß die Gesamtzahl der Kohlenstoffatome der ausgewählten Olefine 6 oder mehr beträgt. Wenn Olefine so gewählt werden, daß die Gesamtzahl der Kohlenstoffatome geringer als 6 ist, weist ein Formkörper, der unter Verwendung der erhaltenen Copolymermasse auf Olefinbasis erhalten wird, eine geringe Biegsamkeit auf.

Die α -Olefine mit 4 bis 20 Kohlenstoffatomen und die Kombination davon schließen die für Bestandteil (a) beschriebenen ein.

Der Bestandteil (a) in der Copolymermasse auf Olefinbasis ist vorzugsweise ein Copolymer auf Olefinbasis, erhalten durch Copolymerisation eines cyclischen Olefins und zwei oder mehrerer Olefine, wobei die Olefine ausgewählt sind aus Ethylen, Propylen und α -Olefinen mit 4 bis 20 Kohlenstoffatomen und die Gesamtzahl der Kohlenstoffatome der ausgewählten Olefine 6 oder mehr beträgt. Hier sind die vorstehend beschriebenen "zwei oder mehreren Olefine" und das "cyclische Olefin" voneinander verschiedene Einheiten.

Die bevorzugten cyclischen Olefine schließen die für Bestandteil (a) beschriebenen ein.

Der Gehalt des cyclischen Olefins im Bestandteil (a) in der Copolymermasse auf Olefinbasis beträgt vorzugsweise etwa 0.01 bis 20 mol.-%, stärker bevorzugt etwa 0.05 bis 15 mol.-%, noch stärker bevorzugt etwa 0.1 bis 10 mol.-%, insbesondere bevorzugt etwa 0.15 bis 5 mol.-%. Wenn der Gehalt des cyclischen Olefins zu gering ist, kann ein geformter Gegenstand, der unter Verwendung der erhaltenen Copolymermasse auf Olefinbasis erhalten wird, eine geringe Hitzebeständigkeit aufweisen, andererseits kann, wenn der Gehalt des cyclischen Olefins zu hoch ist, ein geformter Gegenstand, der unter Verwendung der erhaltenen Copolymermasse auf Olefinbasis erhalten wird, eine geringe Biegsamkeit aufweisen.

Als Olefin im Bestandteil (a) in der Copolymermasse auf Olefinbasis können Propylen oder Ethylen und Propylen enthalten sein.

Der Gehalt an Ethylen als Olefin im Bestandteil (a) in der Copolymermasse auf Olefinbasis beträgt vorzugsweise etwa 90 mol.-% oder weniger, stärker bevorzugt etwa 80 mol.-% oder weniger, noch stärker bevorzugt etwa 70 mol.-% oder weniger, insbesondere bevorzugt etwa 60 mol.-% oder weniger und am stärksten bevorzugt etwa 50 mol.-% oder weniger, um eine verbesserte Biegsamkeit und Transparenz der Copolymermasse auf Olefinbasis zu erreichen. Wenn der Gehalt nicht im vorstehend beschriebenen Bereich liegt, kann das Copolymer auf Olefinbasis einen von einer Methylenkette abgeleiteten Kristall enthalten, und ein unter Verwendung der erhaltenen Copolymermasse auf Olefinbasis erhaltener geformter Gegenstand kann eine geringe Biegsamkeit und Transparenz aufweisen.

Andererseits beträgt, wenn Niedertemperaturbeständigkeit insbesondere erforderlich ist, der Gehalt an Propylen im Bestandteil (a) in der Copolymermasse auf Olefinbasis mit ausgezeichneter Dehnung, Biegsamkeit, Transparenz und Verarbeitbarkeit gemäß der vorliegenden Erfindung vorzugsweise etwa 90 mol.-% oder weniger, stärker bevorzugt etwa 80 mol.-% oder weniger, noch stärker bevorzugt etwa 70 mol.-% oder weniger, insbesondere bevorzugt etwa 60% oder weniger und am stärksten bevorzugt etwa 50 mol.-% oder weniger. Wenn der Gehalt nicht in den vorstehend beschriebenen Bereich eingeschlossen ist, kann ein unter Verwendung der erhaltenen Copolymermasse auf Olefinbasis erhaltener geformter Gegenstand eine schlechte Schlagfestigkeit bei niedrigeren Temperaturen aufweisen.

Vorzugsweise erfüllt der Bestandteil (a) in der Copolymermasse auf Olefinbasis die folgende Formel:

$$[y/(x+y)] \geq 0.2,$$

stärker bevorzugt die Formel:

$$[y/(x+y)] \geq 0.3,$$

noch stärker bevorzugt die Formel:

$$[y/(x+y)] \geq 0.4,$$

und insbesondere bevorzugt die Formel:

$$[y/(x+y)] \geq 0.5$$

- (wobei x den Gehalt (mol.-%) von Ethylen im Bestandteil (a) darstellt und y den Gehalt (mol.-%) der α -Olefine mit 4 bis 20 Kohlenstoffatomen im Bestandteil (a) darstellt).

Wenn die vorstehend beschriebene Formel nicht erfüllt wird, kann ein unter Verwendung der erhaltenen Copolymermasse auf Olefinbasis erhaltener geformter Gegenstand eine geringe Biegsamkeit aufweisen.

- Der Bestandteil (a) in der Copolymermasse auf Olefinbasis weist eine Grenzviskosität $[\eta]$, gemessen unter Verwendung von Tetralin als Lösungsmittel bei einer Temperatur von 135°C, von vorzugsweise etwa 0.3 bis 10, stärker bevorzugt etwa 0.5 bis 7, noch stärker bevorzugt etwa 0.7 bis 5, auf. Wenn die Grenzviskosität zu gering ist, kann ein unter Verwendung der erhaltenen Copolymermasse auf Olefinbasis erhaltener geformter Gegenstand eine geringe Dehnung aufweisen. Andererseits kann, wenn die Grenzviskosität zu hoch ist, ein unter Verwendung der erhaltenen Copolymermasse auf Olefinbasis erhaltener geformter Gegenstand eine geringe Biegsamkeit aufweisen. Das Verfahren zum Messen der Grenzviskosität $[\eta]$ ist das gleiche wie das für den Bestandteil (a) beschriebene.

- Der Bestandteil (a) in der Copolymermasse auf Olefinbasis weist vorzugsweise eine Molekulargewichtsverteilung (Mw/Mn), gemessen mit Gelpermeationschromatographie (GPC), von 3 oder weniger auf. Wenn die Molekulargewichtsverteilung zu breit ist, kann, wenn das Copolymer als Modifikator verwendet wird, die erhaltene Copolymermasse auf Olefinbasis schlecht in der Biegsamkeit sein. Das Verfahren zum Messen der Molekulargewichtsverteilung ist das gleiche wie das für Bestandteil (a) beschriebene.

- Vorzugsweise weist der Bestandteil (a) in der Copolymermasse auf Olefinbasis weder einen Peak von 1 J/g oder mehr, bezogen auf das Schmelzen eines Kristalls, noch einen Peak von 1 J/g oder mehr, bezogen auf die Kristallisation, beim Messen mit Differentialscanningkalorimetrie (DSC) auf. Wenn ein solcher Peak vorhanden ist, kann ein unter Verwendung der erhaltenen Copolymermasse auf Olefinbasis erhaltener geformter Gegenstand eine geringe Biegsamkeit aufweisen. Das Meßverfahren mit Differentialscanningkalorimetrie ist das gleiche wie das für Bestandteil (a) beschriebene.

- Der Bestandteil (a) in der Copolymermasse auf Olefinbasis kann unter Verwendung eines bekannten Ziegler-Natta-Katalysators oder Katalysators auf Metallocenbasis hergestellt werden. Ein Katalysator auf Metallocenbasis wird bevorzugt verwendet, da ein Copolymer mit hohem Molekulargewicht, enger Molekulargewichtsverteilung und enger Zusammensetzungsverteilung erhalten wird. Als Katalysator auf Metallocenbasis können Komplexe eines Übergangsmetalls der Gruppe IVA bis Gruppe VIA des Periodensystems aufgeführt werden, die mindestens ein Cyclopentadienylgerüst enthalten. Als spezielles Beispiel des Katalysators auf Metallocenbasis können zum Beispiel die in JP-A-9-12635 und 9-151205 beschriebenen Katalysatoren auf Metallocenbasis aufgeführt werden, auf die hier vollständig Bezug genommen wird.

- Inbesondere ist in dem Bestandteil (a) in der Copolymermasse auf Olefinbasis gemäß der vorliegenden Erfindung mit ausgezeichneter Dehnung, Biegsamkeit, Transparenz und Verarbeitbarkeit bevorzugt, daß die Konfiguration von Propylen und/oder der α -Olefinseitenkette mit 4 bis 20 Kohlenstoffatomen ataktische Struktur aufweist. Wenn sie keine ataktische Struktur aufweist, kann, wenn das Copolymer als Modifikator verwendet wird, die erhaltene Copolymermasse auf Olefinbasis eine geringe Transparenz aufweisen. Um ataktische Stereoregularität in einem Copolymer bereitzustellen, können zwei oder mehrere Olefine, wobei die Olefine ausgewählt sind aus Ethylen, Propylen und α -Olefinen mit 4 bis 20 Kohlenstoffatomen und die Gesamtzahl der Kohlenstoffatome der ausgewählten Olefine 6 oder mehr beträgt, und ein cyclisches Olefin in Gegenwart eines Komplexes eines Übergangsmetalls der Gruppe IVA bis Gruppe VIA im Periodensystem, der mindestens ein Cyclopentadienylgerüst enthält und nichtstereospezifische Struktur aufweist, zur Herstellung des Copolymers copolymerisiert werden. Der Komplex eines Übergangsmetalls mit einer nichtstereospezifischen Struktur bedeutet einen Komplex, der weder Cs-Antipode noch Cn-Antipode umfaßt (n stellt eine ganze Zahl von 1 oder mehr dar).

- Der Bestandteil (a) in der Copolymermasse auf Olefinbasis kann durch Copolymerisation von zwei oder mehreren Olefinen, wobei die Olefine aus Ethylen, Propylen und α -Olefinen mit 4 bis 20 Kohlenstoffatomen ausgewählt sind und die Gesamtzahl der Kohlenstoffatome der ausgewählten Olefine 6 oder mehr beträgt, und eines cyclischen Olefins in Gegenwart eines Katalysators zur Olefinpolymerisation, bestehend aus Bestandteil (A), (B) und/oder (C), der für Bestandteil (a) beschrieben ist, hergestellt werden.

Spezielle Beispiele, verwendete Mengen und Verfahren zur Verwendung der Bestandteile (A), (B) und (C) schließen jene für den Bestandteil (a) beschriebenen ein.

- Der Bestandteil (b) in der Copolymermasse auf Olefinbasis mit ausgezeichneter Dehnung, Biegsamkeit, Transparenz und Verarbeitbarkeit ist eine Propylen-Ethylen-Zusammensetzung mit einer JIS A Härte, gemessen gemäß JIS K6301, von etwa 70 bis 97 und einem Biegemodul, gemessen gemäß JIS K7203, von etwa 50 bis 500 MPa, auf die hier vollständig Bezug genommen wird. Der Bestandteil (b) in der Copolymermasse auf Olefinbasis mit ausgezeichneter Dehnung, Biegsamkeit, Transparenz und Verarbeitbarkeit gemäß der vorliegenden Erfindung schließt die in die Kategorie des Bestandteils (a) eingeschlossenen aus.

- Der Bestandteil (b) in der Copolymermasse auf Olefinbasis weist eine JIS A Härte, gemessen gemäß JIS K6301 von etwa 70 bis 97, vorzugsweise etwa 75 bis 97, auf. Wenn diese Härte zu gering ist, kann die erhaltene Copolymermasse auf Olefinbasis eine geringe Hitzebeständigkeit aufweisen. Andererseits kann, wenn diese Härte zu hoch ist, die erhaltene Copolymermasse auf Olefinbasis eine geringe Biegsamkeit aufweisen.

Der Bestandteil (b) in der Copolymermasse auf Olefinbasis weist ein Biegemodul, gemessen gemäß JIS K7203 von

etwa 50 bis 500 MPa, vorzugsweise etwa 55 bis 450 MPa, auf. Wenn dieses Biegemodul zu gering ist, kann die erhaltene Copolymermasse auf Olefinbasis eine geringe Hitzebeständigkeit aufweisen. Andererseits kann, wenn das Biegemodul zu hoch ist, die erhaltene Copolymermasse auf Olefinbasis eine geringe Biegsamkeit aufweisen.

Der Bestandteil (b) in der Copolymermasse auf Olefinbasis ist ein Propylen-Ethylen-Copolymer und als Monomerbestandteile, die das Copolymer bilden, sind etwa 5 bis 85 mol.-% einer von Ethylen abgeleiteten Monomereinheit und etwa 95 bis 15 mol.-% einer von Propylen abgeleiteten Monomereinheit bevorzugt, und ein anderes α -Olefin als Ethylen und Propylen, zum Beispiel 1-Buten, 4-Methyl-1-penten, 1-Hexen, 3-Methyl-1-buten, oder ein nicht konjugiertes Dienmonomer, wie 1,4-Hexadien, Dicyclopentadien, 5-Ethyliden-2-norbornen und dgl., kann in einer Menge von etwa 5 mol.-% oder weniger enthalten sein.

Der Bestandteil (b) in der Copolymermasse auf Olefinbasis kann ein Bestandteil sein, der durch Copolymerisation eines Monomers mit einer funktionellen Gruppe zusätzlich zu den vorstehend beschriebenen Monomeren erhalten wird. Als solche funktionelle Gruppe werden eine Hydroxylgruppe, Carboxylgruppe, ein Säureanhydridrest, eine Aminogruppe, Isocyanatgruppe, Epoxygruppe, Estergruppe und dgl. aufgeführt. Als solches Monomer werden zum Beispiel (Meth)acrylsäure, Acrylathydroxyalkylester, Maleinsäure(anhydrid), Glycidyl(meth)acrylat und dgl. aufgeführt. Weiter kann ein Propylen-Ethylen-Copolymer ebenfalls zum Einführen der vorstehend beschriebenen funktionellen Gruppe modifiziert werden.

Bezüglich dieses Propylen-Ethylen-Copolymers werden Copolymere des statistischen Typs oder Copolymere des Blocktyps, erhalten durch Mehrschrittpolymerisation, aufgeführt. Das Propylen-Ethylen-Copolymer kann durch ein Gasphasenpolymerisationsverfahren, Massepolymerisationsverfahren und Lösungspolymerisationsverfahren oder durch ein Mehrschrittpolymerisationsverfahren, erhalten durch irgendeine Kombination davon, hergestellt werden. Das Zahlenmittel des Molekulargewichts des Polymers ist nicht besonders beschränkt und wird vorzugsweise im Bereich von etwa 10 000 bis 1 000 000 eingestellt.

Als Bestandteil (b) in der Copolymermasse auf Olefinbasis können entsprechende im Handel erhältliche Produkte verwendet werden.

Wenn die Menge des Bestandteils (a) zu gering ist (die Menge des Bestandteils (b) zu hoch ist), weist die erhaltene Copolymermasse auf Olefinbasis eine geringe Biegsamkeit und Transparenz auf. Andererseits weist, wenn die Menge des Bestandteils (a) zu hoch ist (die Menge des Bestandteils (b) zu gering ist), die erhaltene Copolymermasse auf Olefinbasis eine geringe Hitzebeständigkeit auf.

Die erfindungsgemäße Copolymermasse auf Olefinbasis kann den folgenden Bestandteil (k) zusätzlich zu dem Bestandteil (a) und dem Bestandteil (b) enthalten.

(k): ein Harz auf Polyolefinbasis mit einem Biegemodul, gemessen gemäß JIS K7203, von etwa 550 bis 1800 MPa.

Der Bestandteil (k) weist ein Biegemodul, gemessen gemäß JIS K7203, von etwa 550 bis 1800 MPa, vorzugsweise etwa 600 bis 1800 MPa, auf. Wenn das Biegemodul zu gering ist, kann die erhaltene Copolymermasse auf Olefinbasis eine geringe Hitzebeständigkeit aufweisen, andererseits kann, wenn das Biegemodul zu hoch ist, die erhaltene Copolymermasse auf Olefinbasis eine geringe Biegsamkeit aufweisen. Wenn der Bestandteil (k) verwendet wird, beträgt die verwendete Menge vorzugsweise etwa 50/50 bis 99/1 in bezug auf das Gewichtsverhältnis (Gesamtmenge von (a) und (b))/(k). Durch Verwendung des Bestandteils (k) in diesem Bereich kann ein geformter Gegenstand, der unter Verwendung der erhaltenen Copolymermasse auf Olefinbasis erhalten wird, mit ausgezeichneter Ausgewogenheit zwischen Biegsamkeit und Festigkeit ausgestattet werden.

Zu der Copolymermasse auf Olefinbasis können Zusätze, wie ein Antioxidationsmittel, Antistatikum, Witterungsbeständigkeitsmittel, UV-Absorptionsmittel, Gleitmittel, Farbmittel, Dispergiermittel und dgl.; Farbmittel, wie Ruß und dgl.; oder andere kautschukartige Polymere oder thermoplastische Harze und dgl. geeigneterweise als zusätzliche Bestandteile zugegeben werden.

Die Copolymermasse auf Olefinbasis kann auch einer Vulkanisation, wie Schwefelvulkanisation, Peroxidvulkanisation, Metallionvulkanisation, Silanvulkanisation, Harzvulkanisation und dgl., mit einem herkömmlichen Verfahren unterzogen werden.

Zum Erhalt der Copolymermasse auf Olefinbasis können die vorstehend beschriebenen Bestandteile unter Verwendung einer üblichen Knetvorrichtung, zum Beispiel einer Kautschukmühle, einem Brabender-Mischer, Banbury-Mischer, Knetwerk, Doppelschneckenextruder und dgl., geknetet werden. Als Knetvorrichtung kann jede Apparatur des geschlossenen Typs oder offenen Typs verwendet werden, und eine Apparatur des geschlossenen Typs, die in Verbindung mit einem Inertgas verwendet werden kann, ist bevorzugt. Die Knettemperatur ist jede Temperatur, bei der alle gemischten aufbauenden Bestandteile geschmolzen sind, und beträgt üblicherweise etwa 160 bis 250°C, vorzugsweise etwa 180 bis 240°C. Die Knetdauer kann nicht allgemein erörtert werden, da sie von der Art und Menge der gemischten aufbauenden Bestandteile und der Art der Knetvorrichtung abhängt. Wenn eine Knetvorrichtung, wie ein Knetwerk, Banbury-Mischer und dgl., verwendet wird, beträgt die Knetdauer etwa 3 bis 10 Minuten. Bei dem Knetverfahren können die aufbauenden Bestandteile auf einmal geknetet werden oder es kann ein mehrfach aufgeteiltes Knetverfahren verwendet werden, bei dem, nachdem ein Teil der aufbauenden Bestandteile geknetet ist, die restlichen aufbauenden Bestandteile zugegeben werden und das Kneten der aufbauenden Bestandteile fortgesetzt wird.

Die Copolymermasse auf Olefinbasis kann in verschiedenen Formverfahren, wie ein Spritzformverfahren, Plattenextrusionsformverfahren, Vakuumformverfahren, Hohlformverfahren, Preßformverfahren, Extrusionsformverfahren, Formverfahren in einer Gußform und dgl., verwendet werden, wobei verschiedene geformte Gegenstände erhalten werden.

Wenn von der Copolymermasse auf Olefinbasis, die den Bestandteil (a) und Bestandteil (b) enthält, verlangt wird, daß sie ausgezeichnete Festigkeit, Biegsamkeit, Transparenz und Hitzebeständigkeit aufweist und keine hygienischen und anderen Probleme bei einer Verwendung verursacht, die von Elution von Weichmacher, wie in einem weichen Poly(vinylchlorid)material, begleitet ist, ist sie vorzugsweise eine Copolymermasse auf Olefinbasis, in der die Zusammenset-

zung aus den vorstehend beschriebenen Bestandteilen (a) und (b) besteht, wobei der Bestandteil (b) aus dem Bestandteil (b-1) und dem Bestandteil (b-2) besteht, und die Masse etwa 1 bis 98 Gew.-% des Bestandteils (a), etwa 1 bis 98 Gew.-% des Bestandteils (b-1) und etwa 1 bis 98 Gew.-% des Bestandteils (b-2) umfaßt.

5 (b-1): ein Polypropylen

(b-2): ein Poly-1-buten mit einem Schmelzpunkt, gemessen mit Differentialscanningkalorimetrie (DSC), von etwa 30 bis 130°C.

10 Die Masse umfaßt vorzugsweise etwa 5 bis 95 Gew.-% des Bestandteil (a), etwa 10 bis 90 Gew.-% des Bestandteils (b-1) und etwa 10 bis 90 Gew.-% des Bestandteils (b-2).

Der Bestandteil (a) in der Copolymermasse auf Olefinbasis mit ausgezeichneter Festigkeit, Biegsamkeit, Transparenz und Hitzebeständigkeit und keine hygienischen und andere Probleme bei einer Verwendung verursacht, die durch die Elution eines Weichmachers begleitet ist, wie in einem weichen Poly(vinylchlorid)material, ist ein Copolymer auf Olefinbasis, erhalten durch Copolymerisation von zwei oder mehreren Olefinen, wobei die Olefine aus Ethylen, Propylen und α -Olefinen mit 4 bis 20 Kohlenstoffatomen ausgewählt sind und die Gesamtzahl der Kohlenstoffatome der ausgewählten Olefine 6 oder mehr beträgt.

Es ist erforderlich, daß die Gesamtzahl der Kohlenstoffatome der ausgewählten Olefine 6 oder mehr beträgt. Wenn Olefine so gewählt werden, daß die Gesamtzahl der Kohlenstoffatome geringer als 6 ist, weist ein geformter Gegenstand, der unter Verwendung der erhaltenen Copolymermasse auf Olefinbasis erhalten wird, eine geringe Biegsamkeit auf.

20 Die α -Olefine mit 4 bis 20 Kohlenstoffatomen und Kombinationen davon schließen die für den Bestandteil (a) beschriebenen ein.

Der Bestandteil (a) in der erfindungsgemäßen Copolymermasse auf Olefinbasis ist vorzugsweise ein Copolymer auf Olefinbasis, erhalten durch Copolymerisation eines cyclischen Olefins und zwei oder mehrerer Olefine, wobei die Olefine ausgewählt sind aus Ethylen, Propylen und α -Olefinen mit 4 bis 20 Kohlenstoffatomen und die Gesamtzahl der Kohlenstoffatome der ausgewählten Olefine 6 oder mehr beträgt. Hier sind die vorstehend beschriebenen "zwei oder mehreren Olefine" und das "cyclische Olefin" voneinander verschiedene Einheiten.

Die bevorzugten cyclischen Olefine schließen die für den Bestandteil (a) beschriebenen ein.

Der Gehalt des cyclischen Olefins im Bestandteil (a) in der Copolymermasse auf Olefinbasis beträgt vorzugsweise etwa 0.01 bis 20 mol.-%, stärker bevorzugt etwa 0.05 bis 15 mol.-%, noch stärker bevorzugt etwa 0.1 bis 10 mol.-% und insbesondere bevorzugt etwa 0.15 bis 5 mol.-%. Wenn der Gehalt des cyclischen Olefins zu gering ist, kann ein geformter Gegenstand, der unter Verwendung der erhaltenen Copolymermasse auf Olefinbasis erhalten wird, eine geringe Hitzebeständigkeit aufweisen, andererseits kann, wenn der Gehalt des cyclischen Olefins zu hoch ist, das Verhältnis zwischen Festigkeit und Biegsamkeit eines geformten Gegenstandes, der unter Verwendung der erhaltenen Copolymermasse auf Olefinbasis erhalten wird, unausgewogen sein.

35 Als Olefin im Bestandteil (a) in der Copolymermasse auf Olefinbasis können Propylen oder Ethylen und Propylen darin enthalten sein.

Der Gehalt an Ethylen als Olefin im Bestandteil (a) in der Copolymermasse auf Olefinbasis beträgt vorzugsweise etwa 90 mol.-% oder weniger, stärker bevorzugt etwa 80 mol.-% oder weniger, noch stärker bevorzugt etwa 70 mol.-% oder weniger, insbesondere bevorzugt etwa 60 mol.-% oder weniger und am stärksten bevorzugt etwa 50 mol.-% oder weniger, um eine Verbesserung der Biegsamkeit und Transparenz der Copolymermasse auf Olefinbasis zu bewirken. Wenn der Gehalt nicht innerhalb des vorstehend beschriebenen Bereichs liegt, kann das Copolymer auf Olefinbasis einen von einer Methylenkette abgeleiteten Kristall enthalten, und ein unter Verwendung der erhaltenen Copolymermasse auf Olefinbasis erhaltener geformter Gegenstand kann eine geringe Biegsamkeit und Transparenz aufweisen.

Andererseits beträgt, wenn Niedertemperaturbeständigkeit insbesondere erforderlich ist, der Gehalt an Propylen im Bestandteil (a) in der Copolymermasse auf Olefinbasis vorzugsweise etwa 90 mol.-% oder weniger, stärker bevorzugt etwa 80 mol.-% oder weniger, noch stärker bevorzugt etwa 70 mol.-% oder weniger, insbesondere bevorzugt etwa 60 mol.-% oder weniger und am stärksten bevorzugt etwa 50 mol.-% oder weniger. Wenn der Gehalt nicht innerhalb des vorstehend beschriebenen Bereichs liegt, kann ein unter Verwendung der erhaltenen Copolymermasse auf Olefinbasis erhaltener geformter Gegenstand eine geringe Schlagfestigkeit bei niedrigeren Temperaturen aufweisen.

50 Vorzugsweise erfüllt der Bestandteil (a) in der Copolymermasse auf Olefinbasis die folgende Formel:

$$[y/(x+y)] \geq 0.2,$$

stärker bevorzugt die Formel:

55 $[y/(x+y)] \geq 0.3,$

noch stärker bevorzugt die Formel:

60 $[y/(x+y)] \geq 0.4,$

und insbesondere bevorzugt die Formel:

65 $[y/(x+y)] \geq 0.5$

(wobei x den Gehalt (mol.-%) von Ethylen im Bestandteil (a) darstellt und y den Gehalt (mol.-%) der α -Olefine mit 4 bis 20 Kohlenstoffatomen im Bestandteil (a) darstellt).

Wenn die vorstehend beschriebene Formel nicht erfüllt wird, kann ein unter Verwendung der erhaltenen Copolymer-

masse auf Olefinbasis erhaltener geformter Gegenstand eine geringe Biegsamkeit aufweisen.

Der Bestandteil (a) in der Copolymermasse auf Olefinbasis weist eine Grenzviskosität $[\eta]$, gemessen unter Verwendung von Tetralin als Lösungsmittel bei einer Temperatur von 135°C, von vorzugsweise etwa 0.3 bis 10, stärker bevorzugt etwa 0.5 bis 7, noch stärker bevorzugt etwa 0.7 bis 5, auf. Wenn die Grenzviskosität zu gering ist, kann ein unter Verwendung der erhaltenen Copolymermasse auf Olefinbasis erhaltener geformter Gegenstand eine geringe Hitzebeständigkeit aufweisen. Andererseits kann, wenn die Grenzviskosität zu hoch ist, ein unter Verwendung der erhaltenen Copolymermasse auf Olefinbasis erhaltener geformter Gegenstand eine geringe Biegsamkeit aufweisen. Das Verfahren zum Messen der Grenzviskosität $[\eta]$ ist das gleiche wie das für den Bestandteil (a) beschriebene.

Der Bestandteil (a) in der Copolymermasse auf Olefinbasis weist vorzugsweise eine Molekulargewichtsverteilung (M_w/M_n), gemessen mit Gelpermeationschromatographie (GPC), von 3 oder weniger auf. Wenn die Molekulargewichtsverteilung zu breit ist, kann, wenn das Copolymer als Modifikator verwendet wird, die erhaltene Copolymermasse auf Olefinbasis eine schlechte Biegsamkeit aufweisen. Das Verfahren zum Messen der Molekulargewichtsverteilung ist das gleiche wie das für Bestandteil (a) beschriebene.

Vorzugsweise weist der Bestandteil (a) in der Copolymermasse auf Olefinbasis weder einen Peak von 1 J/g oder mehr, bezogen auf das Schmelzen eines Kristalls, noch einen Peak von 1 J/g oder mehr, bezogen auf die Kristallisation, bei Messen mit Differentialscanningkalorimetrie (DSC), auf. Wenn ein solcher Peak vorhanden ist, kann ein unter Verwendung der erhaltenen Copolymermasse auf Olefinbasis erhaltener geformter Gegenstand eine geringe Biegsamkeit aufweisen. Das Meßverfahren mit Differentialscanningkalorimetrie ist das gleiche wie das für Bestandteil (a) beschriebene.

Der Bestandteil (a) in der Copolymermasse auf Olefinbasis kann unter Verwendung eines bekannten Ziegler-Natta-Katalysators oder Katalysators auf Metallocenbasis hergestellt werden. Ein Katalysator auf Metallocenbasis wird bevorzugt verwendet, da ein Copolymer mit hohem Molekulargewicht, enger Molekulargewichtsverteilung und enger Zusammensetzungsverteilung erhalten wird. Als Katalysator auf Metallocenbasis können Komplexe eines Übergangsmetalls der Gruppe IVA bis Gruppe VIA des Periodensystems aufgeführt werden, die mindestens ein Cyclopentadienylgerüst enthalten. Als spezielles Beispiel des Katalysators auf Metallocenbasis können zum Beispiel die in JP-A-9-12635 und 9-151205 beschriebenen Katalysatoren auf Metallocenbasis aufgeführt werden, auf die hier vollständig Bezug genommen wird.

Inbesondere ist im Bestandteil (a) in der Copolymermasse auf Olefinbasis bevorzugt, daß die Konfiguration von Propylen und/oder der α -Olefinseitenkette mit 4 bis 20 Kohlenstoffatomen ataktische Struktur aufweist. Wenn sie keine ataktische Struktur aufweist, kann, wenn das Copolymer als Modifikator verwendet wird, die erhaltene Copolymermasse auf Olefinbasis eine geringe Biegsamkeit aufweisen. Um ataktische Stereoregularität in einem Copolymer bereitzustellen, können zwei oder mehrere Olefine, wobei die Olefine ausgewählt sind aus Ethylen, Propylen und α -Olefinen mit 4 bis 20 Kohlenstoffatomen und die Gesamtzahl der Kohlenstoffatome der ausgewählten Olefine 6 oder mehr beträgt, und ein cyclisches Olefin in Gegenwart eines Komplexes eines Übergangsmetalls der Gruppe IVA bis Gruppe VIA im Periodensystem, der mindestens ein Cyclopentadienylgerüst enthält und nicht stereospezifische Struktur aufweist, zur Herstellung des Copolymers copolymerisiert werden. Der Komplex eines Übergangsmetalls mit einer nicht stereospezifischen Struktur bedeutet einen Komplex, der weder Cs-Antipode noch Cn-Antipode umfaßt (n stellt eine ganze Zahl von 1 oder mehr dar).

Weiter kann der Bestandteil (a) in der Copolymermasse auf Olefinbasis optimal durch Copolymerisation von zwei oder mehreren Olefinen, wobei die Olefine aus Ethylen, Propylen und α -Olefinen mit 4 bis 20 Kohlenstoffatomen ausgewählt sind und die Gesamtzahl der Kohlenstoffatome der ausgewählten Olefine 6 oder mehr beträgt, und eines cyclischen Olefins in Gegenwart eines Katalysators zur Olefinpolymerisation, bestehend aus Bestandteil (A), (B) und/oder (C), der für Bestandteil (a) beschrieben ist, hergestellt werden.

Spezielle Beispiele, verwendete Mengen und Verfahren zur Verwendung der Bestandteile (A), (B) und (C) schließen jene für den Bestandteil (a) beschriebenen ein.

Der Bestandteil (b-1) ist ein Polypropylen.

Als erfindungsgemäßes Polypropylen werden isotaktische Polypropylene oder syndiotaktische Polypropylene angewandt und unter ihnen werden Propylen des Homotyps, Propylene des statistischen Typs, die ein Comonomer enthalten, oder Propylene des Blocktyps, erhalten durch eine Mehrschrittpolymerisation, aufgeführt. Das Propylen kann durch ein Gasphasenpolymerisationsverfahren, Massepolymerisationsverfahren und Lösungspolymerisationsverfahren oder ein Mehrschrittpolymerisationsverfahren, das auf irgendeiner Kombination davon basiert, erhalten werden. Das Zahlenmittel des Molekulargewichts des Polymers ist nicht besonders beschränkt und wird vorzugsweise im Bereich von etwa 10 000 bis 1 000 000 eingestellt.

Als Bestandteil (b-1) können entsprechende im Handel erhältliche Produkte verwendet werden.

Der Bestandteil (b-2) ist ein Poly-1-buten mit einem Schmelzpunkt, gemessen mit Differentialscanningkalorimetrie (DSC), von etwa 30 bis 130°C. Der Bestandteil (b-2) schließt die in die Kategorie des Bestandteils (a) oder des Bestandteils (b-1) eingeschlossenen aus.

Der Bestandteil (b-2) ist ein Poly-1-buten-Homopolymerharz oder ein Poly-1-buten-Copolymerharz, erhalten unter Verwendung eines Katalysators des Ziegler-Natta-Typs oder eines Katalysators auf Metallocenbasis mit einem bekannten Verfahren, und weist einen Schmelzpunkt, gemessen mit Differentialscanningkalorimetrie (DSC), von vorzugsweise etwa 30 bis 130°C, stärker bevorzugt etwa 40 bis 130°C, insbesondere bevorzugt etwa 50 bis 130°C, auf. Wenn dieser Schmelzpunkt zu gering ist, kann ein unter Verwendung der erhaltenen Copolymermasse auf Olefinbasis erhaltener geformter Gegenstand eine geringe Hitzebeständigkeit und Festigkeit aufweisen. Zum Beispiel wird DSC220, hergestellt von Seiko Instruments Inc., als Differentialscanningkalorimeter verwendet und die Messung bei einer Geschwindigkeit von 10°C/min bei sowohl dem Temperaturerhöhungsverfahren als auch dem Temperaturerniedrigungsverfahren durchgeführt.

Das Poly-1-buten-Copolymerharz wird durch Copolymerisation von 1-Buten und Ethylen oder α -Olefinen mit 3 bis 8 Kohlenstoffatomen erhalten. Als bevorzugtes α -Olefin werden Propylen, 1-Hexen, 1-Octen und dgl. aufgeführt. Das Verhältnis dieser α -Olefine beträgt üblicherweise etwa 50 Gew.-% oder weniger, vorzugsweise etwa 0.5 bis 40 Gew.-%,

insbesondere bevorzugt etwa 1 bis 30 Gew.-%.

Als Poly-1-buten mit einem Schmelzpunkt von etwa 30 bis 130°C als Bestandteil (b-2) können im Handel erhältliche Produkte verwendet werden.

Wenn die Menge des Bestandteils (a) zu gering ist, ist ein unter Verwendung der erhaltenen Copolymermasse auf Olefinbasis erhaltener geformter Gegenstand schlecht in der Biegsamkeit und Transparenz, was zu praktischen Nachteilen führt. Ähnlich weist, wenn die Menge des Bestandteils (a) zu hoch ist, ein unter Verwendung der erhaltenen Copolymermasse auf Olefinbasis erhaltener geformter Gegenstand eine geringe Hitzebeständigkeit und Festigkeit auf, was zu Nachteilen führt. Wenn die Menge des Bestandteils (b-1) zu gering ist, zeigt ein unter Verwendung der erhaltenen Copolymermasse auf Olefinbasis erhaltener geformter Gegenstand deutliche Abnahme in der Hitzebeständigkeit und Festigkeit, was zu praktischen Nachteilen führt. Ähnlich weist, wenn die Menge des Bestandteils (b-1) zu hoch ist, ein unter Verwendung der erhaltenen Copolymermasse auf Olefinbasis erhaltener geformter Gegenstand eine geringe Biegsamkeit und Transparenz auf, was zu Nachteilen führt. Wenn die Menge des Bestandteils (b-2) zu gering ist, weist ein unter Verwendung der erhaltenen Copolymermasse auf Olefinbasis erhaltener geformter Gegenstand eine geringe Hitzebeständigkeit, Festigkeit und Transparenz auf, was zu praktischen Nachteilen führt. Außerdem weist, wenn die Menge des Bestandteils (b-2) zu hoch ist, ein unter Verwendung der erhaltenen Copolymermasse auf Olefinbasis erhaltener geformter Gegenstand eine geringe Biegsamkeit und Transparenz auf, was zu Nachteilen führt.

Zu der Copolymermasse auf Olefinbasis können Zusätze, wie ein Antioxidationsmittel, und weiter ein Antistatikmittel, Witterungsbeständigkeitsmittel, UV-Absorptionsmittel, Gleitmittel, Farbmittel, Dispergiermittel und dgl.; Füllstoffe, wie Glasfaser, Kohlenstofffaser, Metallfaser, Glasperlen, Asbest, Glimmer, Calciumcarbonat, Kaliumtitanatwhisker, Talkum, Aramidfaser, Bariumsulfat, Glasflocken, Fluorharz und dgl.; und andere kautschukartige Polymere oder thermoplastische Harze und dgl. geeigneterweise als zusätzliche Bestandteile zugegeben werden.

Die Copolymermasse auf Olefinbasis kann falls erforderlich auch einer Vulkanisation, wie Schwefelvulkanisation, Peroxidvulkanisation, Metallionvulkanisation, Silanvulkanisation, Harzvulkanisation und dgl., mit einem herkömmlichen Verfahren unterzogen werden.

Zum Erhalt der Copolymermasse auf Olefinbasis können die vorstehend beschriebenen Bestandteile vorteilhafterweise unter Verwendung einer üblichen Knetvorrichtung, zum Beispiel einer Kautschukmühle, einem Brabender-Mischer, Banbury-Mischer, Knetwerk, Doppelschneckenextruder und dgl., geknetet werden. Als Knetvorrichtung kann jede Apparatur des geschlossenen Typs und offenen Typs verwendet werden, und eine Apparatur des geschlossenen Typs, die in Verbindung mit einem Inertgas verwendet werden kann, ist bevorzugt. Die Knettemperatur ist eine Temperatur, bei der alle gemischten aufbauenden Bestandteile geschmolzen sind, und beträgt üblicherweise etwa 160 bis 250°C, vorzugsweise etwa 180 bis 240°C. Die Knetdauer kann nicht allgemein festgelegt werden, da sie von der Art und Menge der gemischten aufbauenden Bestandteile und der Art der Knetvorrichtung abhängt. Wenn eine Knetvorrichtung, wie ein Knetwerk, Banbury-Mischer und dgl., verwendet wird, beträgt die Knetdauer etwa 3 bis 10 Minuten. Bei dem Knetverfahren können die aufbauenden Bestandteile auf einmal geknetet werden oder es kann ein mehrfach aufgeteiltes Knetverfahren verwendet werden, bei dem, nachdem ein Teil der aufbauenden Bestandteile geknetet ist, die restlichen aufbauenden Bestandteile zugegeben werden und das Kneten der aufbauenden Bestandteile fortgesetzt wird.

Die Copolymermasse auf Olefinbasis kann in verschiedenen Formverfahren, wie ein Spritzformverfahren, Plattenextrusionsformverfahren, Vakuumformverfahren, Hohlformverfahren, Preßformverfahren, Extrusionsformverfahren Formverfahren in einer Gußform und dgl., verwendet werden, wobei verschiedene geformte Gegenstände erhalten werden.

Wenn von der Copolymermasse auf Olefinbasis, die den Bestandteil (a) und Bestandteil (b) enthält, verlangt wird, daß sie ausgezeichnete Gasdurchlässigkeit, Hitzebeständigkeit und Transparenz aufweist und ausreichende Biegsamkeit ohne Verwendung eines Weichmachers zeigt, der eine Ursache des Ausblutens ist, ist bevorzugt, ein Laminat herzustellen, in dem eine Schicht, bestehend aus einer Copolymermasse auf Olefinbasis, die etwa 40 bis 90 Gew.-% des Bestandteils (a) und etwa 10 bis 60 Gew.-% des Bestandteils (b) enthält, und eine Schicht, bestehend aus dem folgenden Bestandteil (l), über eine Haftschrift, bestehend aus folgendem Bestandteil (in), laminiert werden.

(l): ein thermoplastisches Polyamidelastomer

(m): ein eine funktionelle Gruppe enthaltendes Polyolefin.

Der Bestandteil (a) in der Copolymermasse auf Olefinbasis, die in dem Laminat enthalten ist, ist ein Copolymer auf Olefinbasis, erhalten durch Copolymerisation von zwei oder mehreren Olefinen, wobei die Olefine ausgewählt sind aus Ethylen, Propylen und α -Olefinen mit 4 bis 20 Kohlenstoffatomen und die Gesamtzahl der Kohlenstoffatome der ausgewählten Olefine 6 oder mehr beträgt.

Es ist erforderlich, daß die Gesamtzahl der Kohlenstoffatome der ausgewählten Olefine 6 oder mehr beträgt. Wenn Olefine so gewählt werden, daß die Gesamtzahl der Kohlenstoffatome geringer als 6 ist, weist das erhaltene Laminat eine geringe Transparenz und Biegsamkeit auf.

Die α -Olefine mit 4 bis 20 Kohlenstoffatomen und Kombinationen davon schließen die für den Bestandteil (a) beschriebenen ein.

Der Bestandteil (a) in der Copolymermasse auf Olefinbasis, die in dem Laminat enthalten ist, ist vorzugsweise ein Copolymer auf Olefinbasis, erhalten durch Copolymerisation eines cyclischen Olefins und zwei oder mehrerer Olefine, wobei die Olefine ausgewählt sind aus Ethylen, Propylen und α -Olefinen mit 4 bis 20 Kohlenstoffatomen und die Gesamtzahl der Kohlenstoffatome der ausgewählten Olefine 6 oder mehr beträgt. Hier sind die vorstehend beschriebenen "zwei oder mehreren Olefine" und das "cyclische Olefin" voneinander verschiedene Einheiten.

Die bevorzugten cyclischen Olefine schließen die für den Bestandteil (a) beschriebenen ein.

Der Gehalt des cyclischen Olefins im Bestandteil (a) in der Copolymermasse auf Olefinbasis, die in dem Laminat enthalten ist, beträgt vorzugsweise etwa 0.01 bis 20 mol.-%, stärker bevorzugt etwa 0.05 bis 15 mol.-%, noch stärker bevorzugt etwa 0.1 bis 10 mol.-%, insbesondere bevorzugt etwa 0.15 bis 5 mol.-%. Wenn der Gehalt des cyclischen Olefins zu

gering ist, kann das erhaltene Laminat eine geringe Hitzebeständigkeit aufweisen, andererseits kann, wenn der Gehalt des cyclischen Olefins zu hoch ist, das erhaltene Laminat eine geringe Biegsamkeit aufweisen.

Als Olefin im Bestandteil (a) in der Copolymermasse auf Olefinbasis, die in dem Laminat enthalten ist, können Propylen oder Ethylen und Propylen darin enthalten sein.

Der Gehalt an Ethylen als Olefin im Bestandteil (a) in der Copolymermasse auf Olefinbasis, die in dem Laminat enthalten ist, beträgt vorzugsweise etwa 90 mol.-% oder weniger, stärker bevorzugt etwa 80 mol.-% oder weniger, noch stärker bevorzugt etwa 70 mol.-% oder weniger, insbesondere bevorzugt etwa 60 mol.-% oder weniger und am stärksten bevorzugt etwa 50 mol.-% oder weniger, um die Biegsamkeit und Transparenz des Laminats zu verbessern. Wenn der Gehalt nicht innerhalb des vorstehend beschriebenen Bereichs liegt, kann das Copolymer auf Olefinbasis einen von einer Methylenkette abgeleiteten Kristall enthalten und das erhaltene Laminat eine geringe Biegsamkeit und Transparenz aufweisen. 10

Andererseits beträgt, wenn Niedertemperaturbeständigkeit insbesondere erforderlich ist, der Gehalt an Propylen im Bestandteil (a) in der Copolymermasse auf Olefinbasis, die in dem Laminat enthalten ist, vorzugsweise etwa 90 mol.-% oder weniger, stärker bevorzugt etwa 80 mol.-% oder weniger, noch stärker bevorzugt etwa 70 mol.-% oder weniger, insbesondere bevorzugt etwa 60 mol.-% oder weniger und am stärksten bevorzugt etwa 50 mol.-% oder weniger. Wenn der Gehalt nicht innerhalb des vorstehend beschriebenen Bereichs liegt, kann das erhaltene Laminat eine geringe Schlagfestigkeit bei niedrigeren Temperaturen aufweisen. 15

Vorzugsweise erfüllt der Bestandteil (a) in der Copolymermasse auf Olefinbasis, die in dem Laminat gemäß der vorliegenden Erfindung enthalten ist, die folgende Formel: 20

$$[y/(x+y)] \geq 0.2,$$

stärker bevorzugt die Formel:

$$[y/(x+y)] \geq 0.3,$$

noch stärker bevorzugt die Formel:

$$[y/(x+y)] \geq 0.4,$$

und insbesondere bevorzugt die Formel: 30

$$[y/(x+y)] \geq 0.5,$$

(wobei x den Gehalt (mol.-%) von Ethylen im Bestandteil (a) darstellt und y den Gehalt (mol.-%) der α -Olefine mit 4 bis 20 Kohlenstoffatomen im Bestandteil (a) darstellt). 35

Wenn die vorstehend beschriebene Formel nicht erfüllt wird, kann das erhaltene Laminat eine geringe Transparenz aufweisen.

Der Bestandteil (a) in der Copolymermasse auf Olefinbasis, die in dem Laminat enthalten ist, weist eine Grenzviskosität $[\eta]$, gemessen unter Verwendung von Tetralin als Lösungsmittel bei einer Temperatur von 135°C, von vorzugsweise etwa 0.3 bis 10, stärker bevorzugt etwa 0.5 bis 7, noch stärker bevorzugt etwa 0.7 bis 5 auf. Wenn die Grenzviskosität zu gering ist, kann das erhaltene Laminat eine geringe Festigkeit und Hitzebeständigkeit aufweisen. Ähnlich kann, wenn die Grenzviskosität zu hoch ist, das erhaltene Laminat eine geringe Fließfähigkeit und Verarbeitbarkeit aufweisen. Das Verfahren zum Messen der Grenzviskosität $[\eta]$ ist das gleiche wie das für den Bestandteil (a) beschriebene. 40

Der Bestandteil (a) in der Copolymermasse auf Olefinbasis, die in dem Laminat enthalten ist, weist vorzugsweise eine Molekulargewichtsverteilung (M_w/M_n), gemessen mit Gelpermeationschromatographie (GPC), von 3 oder weniger auf. Wenn die Molekulargewichtsverteilung zu breit ist, kann, wenn das Copolymer als Modifikator verwendet wird, das erhaltene Laminat eine geringe Biegsamkeit aufweisen. Das Verfahren zum Messen der Molekulargewichtsverteilung ist das gleiche wie das für Bestandteil (a) beschriebene. 45

Vorzugsweise weist der Bestandteil (a) in der Copolymermasse auf Olefinbasis, die in dem Laminat enthalten ist, weder einen Peak von 1 J/g oder mehr, bezogen auf das Schmelzen eines Kristalls, noch einen Peak von 1 J/g oder mehr, bezogen auf die Kristallisation, beim Messen mit Differentialscanningkalorimetrie (DSC) auf. Wenn ein solcher Peak vorhanden ist, kann das erhaltene Laminat eine geringe Biegsamkeit aufweisen. Das Meßverfahren mit Differentialscanningkalorimetrie ist das gleiche wie das für Bestandteil (a) beschriebene. 50

Der Bestandteil (a) in der Copolymermasse auf Olefinbasis, die in dem Laminat enthalten ist, kann unter Verwendung eines bekannten Ziegler-Natta-Katalysators oder Katalysators auf Metallocenbasis hergestellt werden. Ein Katalysator auf Metallocenbasis wird bevorzugt verwendet, da ein Copolymer mit hohem Molekulargewicht, enger Molekulargewichtsverteilung und enger Zusammensetzungsverteilung erhalten wird. Als Katalysator auf Metallocenbasis können Komplexe eines Übergangsmetalls der Gruppe IVA bis Gruppe VIA des Periodensystems aufgeführt werden, die mindestens ein Cyclopentadienylgerüst enthalten. Als spezielles Beispiel des Katalysators auf Metallocenbasis können zum Beispiel die in JP-A-9-12635 und 9-151205 beschriebenen Katalysatoren auf Metallocenbasis aufgeführt werden, auf die hier vollständig Bezug genommen wird. 55 60

Inbesondere ist in dem Bestandteil (a) in der Copolymermasse auf Olefinbasis, die in dem Laminat enthalten ist, bevorzugt, daß die Konfiguration von Propylen und/oder der α -Olefinseitenkette mit 4 bis 20 Kohlenstoffatomen ataktische Struktur aufweist. Wenn sie keine ataktische Struktur aufweist, kann, wenn das Copolymer als Modifikator verwendet wird, das erhaltene Laminat eine geringe Transparenz und Biegsamkeit aufweisen. Um ataktische Stereoregularität im Copolymer bereitzustellen, können zwei oder mehrere Olefine, wobei die Olefine ausgewählt sind aus Ethylen, Propylen und α -Olefinen mit 4 bis 20 Kohlenstoffatomen und die Gesamtzahl der Kohlenstoffatome der ausgewählten Olefine 6 65

oder mehr beträgt, und ein cyclisches Olefin in Gegenwart eines Komplexes eines Übergangsmetalls der Gruppe IVA bis Gruppe VIA im Periodensystem, der mindestens ein Cyclopentadienylgerüst enthält und nichtstereospezifische Struktur aufweist, zur Herstellung des Copolymers copolymerisiert werden. Der Komplex eines Übergangsmetalls mit einer nichtstereospezifischen Struktur bedeutet einen Komplex, der weder Cs-Antipode noch Cn-Antipode umfaßt (n stellt eine ganze Zahl von 1 oder mehr dar).

Weiter kann der Bestandteil (a) in der Copolymermasse auf Olefinbasis, die in dem Laminat enthalten ist, durch Copolymerisation von zwei oder mehreren Olefinen, wobei die Olefine aus Ethylen, Propylen und α -Olefinen mit 4 bis 20 Kohlenstoffatomen ausgewählt sind und die Gesamtzahl der Kohlenstoffatome der ausgewählten Olefine 6 oder mehr beträgt, und eines cyclischen Olefins in Gegenwart eines Katalysators zur Olefinpolymerisation, bestehend aus Bestandteil (A), (B) und/oder (C), der für Bestandteil (a) beschrieben ist, hergestellt werden.

Spezielle Beispiele, verwendete Mengen und Verfahren zur Verwendung der Bestandteile (A), (B) und (C) schließen jene für den Bestandteil (a) beschriebenen ein.

Die aus der Copolymermasse auf Olefinbasis bestehende Schicht enthält vorzugsweise etwa 40 bis 90 Gew.-% des Bestandteils (a) und etwa 10 bis 60 Gew.-% des Bestandteils (b). Die Schicht enthält stärker bevorzugt etwa 50 bis 85 Gew.-% des Bestandteils (a) und etwa 15 bis 50 Gew.-% des Bestandteils (b), insbesondere bevorzugt etwa 55 bis 85 Gew.-% des Bestandteils (a) und etwa 15 bis 45 Gew.-% des Bestandteils (b). Wenn die Menge des Bestandteils (a) zu gering ist (die Menge des Bestandteils (b) zu hoch ist), sind Biegsamkeit und Gasdurchlässigkeit manchmal schlecht. Ähnlich sind, wenn die Menge des Bestandteils (a) zu hoch ist (die Menge des Bestandteils (b) zu gering ist), Fließfähigkeit und Hitzebeständigkeit manchmal schlecht.

Zu der Copolymermasse auf Olefinbasis, die in dem Laminat enthalten ist, können Zusätze, wie ein Antioxidationsmittel, und weiter ein Antistatistikmittel, Witterungsbeständigkeitsmittel, UV-Absorptionsmittel, Gleitmittel, Farbmittel, Dispergiermittel und dgl.; Füllstoffe, wie Glasfaser, Kohlenstofffaser, Metallfaser, Glasperlen, Asbest, Glimmer, Calciumcarbonat, Kaliumtitanatwhisker, Talkum, Aramidfaser, Bariumsulfat, Glasflocken, Fluorharz und dgl.; und andere kautschukartige Polymere oder thermoplastische Harze und dgl. geeigneterweise als zusätzliche Bestandteile zugegeben werden.

Die Copolymermasse auf Olefinbasis, die in dem Laminat enthalten ist, kann auch einer Vulkanisation, wie Schwefelvulkanisation, Peroxidvulkanisation, Metallionvulkanisation, Silanvulkanisation, Harzvulkanisation und dgl., mit einem herkömmlich bekannten Verfahren unterzogen werden.

Zum Erhalt der Copolymermasse auf Olefinbasis, die in dem Laminat gemäß der vorliegenden Erfindung enthalten ist, können die vorstehend beschriebenen Bestandteile vorteilhafterweise unter Verwendung einer üblichen Knetvorrichtung, zum Beispiel einem Doppelschneckenextruder und dgl., geknetet und einem Laminierungsverfahren unterzogen werden.

Der Bestandteil (1) ist ein thermoplastisches Polyamidlastomer.

Das thermoplastische Polyamidlastomer ist ein Polyamidblockcopolymer und weist in seiner Polymerkette ein kristallines Segment (S-A) mit einem hohen Schmelzpunkt, die eine aliphatische Polyamideinheit umfaßt, und ein Polymersegment (S-B) mit niedrigem Schmelzpunkt auf, das eine aliphatische Polyethereinheit umfaßt.

Die aliphatische Polyamideinheit des kristallinen Segments (S-A) mit hohem Schmelzpunkt, das ein in dem Elastomer verwendetes hartes Segment ist, wird aus einem Lactam oder einer Aminosäure, von denen die Kohlenwasserstoffkette 4 bis 14 Kohlenstoffatome aufweist, oder einem Kondensationsprodukt einer Dicarbonsäure mit einem Diamin und einer Dicarbonsäure gebildet. Unter ihnen schließt der Lactambestandteil Caprolactam, Lauryllactam, Undecalactam, Dodecalactam oder dgl. ein und ist vorzugsweise Caprolactam oder Lauryllactam. Der Aminosäurebestandteil ist z. B. 11-Aminoundecansäure, 12-Aminododecansäure oder dgl.

Als in dem Kondensationsprodukt einer Dicarbonsäure mit einem Diamin verwendete Dicarbonsäure werden z. B. Adipinsäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, 1,12-Dodecandisäure und dgl. aufgeführt und als Diamin z. B. Hexamethyldiamin, Nonamethyldiamin und dgl. aufgeführt. Das Kondensationsprodukt ist vorzugsweise ein Kondensationsprodukt von Adipinsäure mit Hexamethyldiamin. Die vorstehend beschriebene Dicarbonsäure ist zum Erhalt eines Polyamins mit einer Carbonsäure am Ende erforderlich und ist eine aliphatische Dicarbonsäure mit 4 bis 20 Kohlenstoffatomen, zum Beispiel Bernsteinsäure, Adipinsäure, Suberinsäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, Undecansäure, Dodecansäure oder dgl., und vorzugsweise Adipinsäure. Das durchschnittliche Molekulargewicht des aliphatischen Polyamids beträgt üblicherweise 300 bis 15 000, vorzugsweise 800 bis 5000.

Die aliphatische Polyethereinheit, die das Polymersegment (S-B) mit niedrigem Schmelzpunkt bildet, das ein weiches Segment ist, wird aus einem Polyalkylenglycol mit einem Zahlenmittel des Molekulargewichts im Bereich von 200 bis 6000 gebildet. Bezüglich dieses Polyalkylenglycols werden zum Beispiel Polyethylenglycol, Polypropylenglycol, Polytetramethylenglycol, Polyethylenglycol-Polypropylenglycol-Blockcopolymer und dgl. aufgeführt, und insbesondere ist Polytetramethylenglycol bevorzugt. Diese können selbstverständlich allein und auch als Gemisch verwendet werden, mit der Maßgabe, daß das Verhältnis der Zahl der Kohlenstoffatome zur Zahl der Sauerstoffatome etwa 2.0 bis 4.5 beträgt. Bezüglich des Gewichtsverhältnisses des kristallinen Segments (S-A) mit hohem Schmelzpunkt und des Polymersegments (S-B) mit niedrigem Schmelzpunkt, beträgt die Menge des Segments (S-A) etwa 10 bis 90 Gew.-%, vorzugsweise etwa 20 bis 80 Gew.-%, und die Menge des Segments (S-B) etwa 10 bis 90 Gew.-%, vorzugsweise etwa 20 bis 80 Gew.-%.

Als thermoplastisches Polyamidlastomer (1) können entsprechende im Handel erhältliche Produkte verwendet werden.

Der Bestandteil (m) ist ein eine funktionelle Gruppe enthaltendes Polyolefin.

Der Bestandteil (m) ist eine eine funktionelle Gruppe enthaltende Polyolefinhaftschrift.

Das eine funktionelle Gruppe enthaltende Polyolefin wird durch Modifizieren eines Harzes oder Kautschuks auf Polyolefinbasis mit einer funktionellen Gruppe erhalten. Das Harz oder der Kautschuk auf Polyolefinbasis ist ein Harz oder Kautschuk, erhalten durch Polymerisieren eines α -Olefins als Hauptbestandteil. Als α -Olefin werden Ethylen, Propylen, 1-Buten, 4-Methyl-1-buten, 4-Methyl-1-penten und ein Gemisch davon aufgeführt, und Ethylen und Propylen sind be-

vorzugt. Als Kautschuk werden Ethylen-Propylen-Kautschuk und Ethylen-Propylen-Dienkautschuk aufgeführt.

Als funktionelle Gruppe werden ungesättigte Carbonsäuren, ungesättigte Carbonsäurederivate und dgl. aufgeführt, und spezielle Beispiele dieser eine funktionelle Gruppe enthaltenden Verbindung schließen Maleinsäure, Fumarsäure, Itaconsäure, Citraconsäure, Allylbernsteinsäure, Maleinsäureanhydrid, Fumarsäureanhydrid, Itaconsäureanhydrid und dgl. ein, und Maleinsäureanhydrid ist bevorzugt.

Für das Modifizierungsverfahren wird die vorstehend beschriebene eine funktionelle Gruppe enthaltende Verbindung auf ein Harz oder einen Kautschuk auf Polyolefinbasis in einem alkylaromatischen Kohlenwasserstofflösungsmittel unter Verwendung eines Radikalinitiators bei einer Temperatur von etwa 115°C oder mehr gepfropft, oder eine äußerst kleine Menge eines Alkylperoxids, vorzugsweise eines aliphatischen bifunktionellen Peroxids, eine eine funktionelle Gruppe enthaltende Verbindung und ein Harz und/oder Kautschuk auf Polyolefinbasis werden bei einer Temperatur von etwa 200°C oder mehr oder dgl. geknetet.

Spezielle Beispiele des eine funktionelle Gruppe enthaltenden Polyolefins schließen ein mit Maleinsäureanhydrid modifiziertes LDPE (Polyethylen geringer Dichte), ein mit Maleinsäureanhydrid modifiziertes HDPE (Polyethylen hoher Dichte), ein mit Maleinsäureanhydrid modifiziertes LLDPE (lineares Polyethylen geringer Dichte), ein mit Maleinsäureanhydrid modifiziertes EVA (Ethylen-Vinylacetat-Copolymer), ein mit Maleinsäureanhydrid modifiziertes PP (Polypropylen), ein Ethylen-Acrylat-Maleinsäureanhydrid-Terpolymer und dgl. ein, und ein mit Maleinsäureanhydrid modifiziertes LLDPE ist bevorzugt.

Als das eine funktionelle Gruppe enthaltende Polyolefin (in) können entsprechende im Handel erhältliche Produkte verwendet werden.

Das Laminat mit ausgezeichneter Gasdurchlässigkeit, Hitzebeständigkeit und Transparenz, das ausreichende Biegsamkeit ohne Verwendung eines Weichmachers zeigt, der ein Grund des Ausblutens wird, ist ein Laminat, erhalten durch Laminieren einer Schicht, die eine Copolymermasse auf Olefinbasis umfaßt, die den Bestandteil (a) und den Bestandteil (b) enthält, und einer Schicht, die das thermoplastische Polyamid elastomer (l) umfaßt, über die eine funktionelle Gruppe enthaltende Polyolefinhaftschrift (in).

Als Verfahren zum Erhalt des Laminats werden ein Coextrusionsverfahren unter Verwendung einer Vorrichtung, in der die Schichten jeweils in getrennten Extrudern geschmolzen werden und drei Schichten durch einen Würfel kombiniert werden, der gemeinsam an den führenden Enden der Vorrichtungen gehalten wird, ein sogenanntes Laminierungsverfahren, bei dem die Schicht (l) und die Haftschrift (m) vorher unter geschmolzenen Bedingungen auf eine Platte oder Folie, hergestellt mit einem Coextrusionsverfahren unter Schmelzen und Extrudieren der Schicht der Copolymermasse auf Olefinbasis gepreßt werden, ein Verfahren, bei dem vorher hergestellte Schichten oder Folien erhitzt und gepreßt werden, sowie andere Verfahren aufgeführt. Unter ihnen wird ein Coextrusionsverfahren in bezug auf die Verarbeitbarkeit geeigneterweise verwendet.

Weiter kann ein Bearbeiten, wie Streichen, Beschichten und dgl., bei der Herstellung des Laminats ebenfalls durchgeführt werden.

Die Coextrusionstemperaturen sind Temperaturen, bei denen alle zu mischenden Bestandteile geschmolzen sind, und sie liegen üblicherweise im Bereich von etwa 180 bis 250°C, vorzugsweise etwa 180 bis 230°C. Wenn vorher hergestellte Schichten oder Folien erhitzt und gepreßt werden, beträgt die Erhitzungstemperatur etwa 70 bis 150°C, vorzugsweise etwa 80 bis 140°C, und der Druck etwa 1 bis 10 kg/cm², vorzugsweise etwa 2 bis 8 kg/cm². Die Dicke der Schichten im Laminat wird geeigneterweise abhängig von der Verwendung gewählt und die Dicke der Copolymermasse auf Olefinbasis beträgt üblicherweise etwa 40 bis 900 µm, vorzugsweise etwa 40 bis 800 µm, die Dicke der Schicht (l) üblicherweise etwa 1 bis 900 µm, vorzugsweise etwa 2 bis 800 µm, die Dicke der Haftschrift (in) üblicherweise etwa 1 bis 900 µm, vorzugsweise etwa 2 bis 800 µm, und die gesamte Dicke des Laminats üblicherweise etwa 50 bis 1000 µm, vorzugsweise etwa 50 bis 900 µm.

Das erfindungsgemäße Laminat, das ausgezeichnete Gasdurchlässigkeit, Hitzebeständigkeit und Transparenz aufweist und ausreichende Biegsamkeit ohne Verwendung eines Weichmachers zeigt, der die Ursache des Ausblutens ist, kann optimal bei Platten, wie ein Tablett für Fleisch und frischen Fisch, Verpackung für Obst und Gemüse, Behälter für gefrorene Nahrung und dgl.; Folien, wie Nahrungsverpackung, tägliche allgemeine Verkaufsverpackung, Verpackung von Industriematerial, verschiedene Kautschukprodukte, Harzprodukt, Kleidung, Laminat von z. B. Lederprodukten und dgl., für Windeln verwendetes Dehnungsband und dgl.; Schlauch, Rohr, Riemen und dgl.; Schuhe, wie Sportschuhe, Freizeitschuhe, Modesandalen, Lederschuhe und dgl.; elektrische Haushaltsgeräte, wie Fernsehgerät, Stereoanlage, Waschmaschine und dgl.; Kraftfahrzeuginnen- und -außenteile, wie Stoßstangenteile, Kernfüllungen, Seitendichtungen und dgl.; Vermischmaterialien für Asphalt, wie Straßenbelag, wasserdichte Platten, Rohrleitungsbeschichtungen und dgl.; andere tägliche Güter, Freizeitartikel, Spielzeug, Industriematerialien und dgl. angewandt werden.

Wenn von der Copolymermasse auf Olefinbasis, die charakteristisch die Bestandteile (a) und (b) enthält, verlangt wird, daß sie ausgezeichnete mechanische Festigkeit, Elastizitätsrückgewinnungseigenschaft und Biegsamkeit aufweist, ist sie vorzugsweise eine Copolymermasse auf Olefinbasis, die durch dynamische thermische Behandlung eines Gemisches, das etwa 5 bis 95 Gew.-% des Bestandteils (a) und etwa 5 bis 95 Gew.-% des Bestandteils (b) enthält, in Gegenwart eines Vernetzungsmittels erhalten wird. Die Masse enthält vorzugsweise etwa 10 bis 90 Gew.-% des Bestandteils (a) und etwa 10 bis 90 Gew.-% des Bestandteils (b).

Der Bestandteil (a) in der Copolymermasse auf Olefinbasis mit ausgezeichneter mechanischer Festigkeit, Elastizitätsrückgewinnungseigenschaft und Biegsamkeit ist ein Copolymer auf Olefinbasis, erhalten durch Copolymerisation von zwei oder mehreren Olefinen, wobei die Olefine ausgewählt sind aus Ethylen, Propylen und α -Olefinen mit 4 bis 20 Kohlenstoffatomen und die Gesamtzahl der Kohlenstoffatome der ausgewählten Olefine 6 oder mehr beträgt.

Es ist erforderlich, daß die Gesamtzahl der Kohlenstoffatome der ausgewählten Olefine 6 oder mehr beträgt. Wenn Olefine so gewählt werden, daß die Gesamtzahl der Kohlenstoffatome geringer als 6 ist, weist ein geformter Gegenstand, der unter Verwendung der erhaltenen Copolymermasse auf Olefinbasis erhalten wird, eine geringe Biegsamkeit auf.

Die α -Olefine mit 4 bis 20 Kohlenstoffatomen und Kombinationen davon schließen die für den Bestandteil (a) beschriebenen ein.

Der Bestandteil (a) in der Copolymermasse auf Olefinbasis ist vorzugsweise ein Copolymer auf Olefinbasis, erhalten durch Copolymerisation eines cyclischen Olefins und zwei oder mehrere Olefine, wobei die Olefine ausgewählt sind aus Ethylen, Propylen und α -Olefinen mit 4 bis 20 Kohlenstoffatomen und die Gesamtzahl der Kohlenstoffatome der ausgewählten Olefine 6 oder mehr beträgt. Hier sind die vorstehend beschriebenen "zwei oder mehreren Olefine" und das "cyclische Olefin" voneinander verschiedene Einheiten.

Die bevorzugten cyclischen Olefine schließen die für den Bestandteil (a) beschriebenen ein.

Der Gehalt des cyclischen Olefins im Bestandteil (a) in der Copolymermasse auf Olefinbasis beträgt vorzugsweise etwa 0.01 bis 20 mol.-%, stärker bevorzugt etwa 0.05 bis 15 mol.-%, noch stärker bevorzugt etwa 0.1 bis 10 mol.-% und insbesondere bevorzugt etwa 0.15 bis 5 mol.-%. Wenn der Gehalt des cyclischen Olefins zu gering ist, kann ein geformter Gegenstand, der unter Verwendung der erhaltenen Copolymermasse auf Olefinbasis erhalten wird, eine schlechte mechanische Festigkeit und Elastizitätsrückgewinnungseigenschaft aufweisen, ähnlich kann, wenn der Gehalt des cyclischen Olefins zu hoch ist, das Verhältnis zwischen mechanischer Festigkeit und Biegsamkeit eines geformten Gegenstandes, der unter Verwendung der erhaltenen Copolymermasse auf Olefinbasis erhalten wird, unausgewogen sein.

Als Olefin im Bestandteil (a) in der Copolymermasse auf Olefinbasis können Propylen oder Ethylen und Propylen darin enthalten sein.

Der Gehalt an Ethylen als Olefin im Bestandteil (a) in der Copolymermasse auf Olefinbasis beträgt vorzugsweise etwa 90 mol.-% oder weniger, stärker bevorzugt etwa 80 mol.-% oder weniger, noch stärker bevorzugt etwa 70 mol.-% oder weniger, insbesondere bevorzugt etwa 60 mol.-% oder weniger und am stärksten bevorzugt etwa 50 mol.-% oder weniger, um eine Verbesserung der Biegsamkeit der Copolymermasse auf Olefinbasis zu bewirken. Wenn der Gehalt nicht innerhalb des vorstehend beschriebenen Bereichs liegt, kann das Copolymer auf Olefinbasis einen von einer Methylenkette abgeleiteten Kristall enthalten und ein unter Verwendung der erhaltenen Copolymermasse auf Olefinbasis erhaltener geformter Gegenstand kann eine geringe Biegsamkeit aufweisen.

Andererseits beträgt, wenn Niedertemperaturbeständigkeit insbesondere erforderlich ist, der Gehalt an Propylen im Bestandteil (a) in der Copolymermasse auf Olefinbasis vorzugsweise etwa 90 mol.-% oder weniger, stärker bevorzugt etwa 80 mol.-% oder weniger, noch stärker bevorzugt etwa 70 mol.-% oder weniger, insbesondere bevorzugt etwa 60 mol.-% oder weniger und am stärksten bevorzugt etwa 50 mol.-% oder weniger. Wenn der Gehalt nicht innerhalb des vorstehend beschriebenen Bereichs liegt, kann ein unter Verwendung der erhaltenen Copolymermasse auf Olefinbasis erhaltener geformter Gegenstand eine geringe Schlagfestigkeit bei niedrigeren Temperaturen aufweisen.

Vorzugsweise erfüllt der Bestandteil (a) in der Copolymermasse auf Olefinbasis die folgende Formel:

$$[y/(x+y)] \geq 0.2,$$

stärker bevorzugt die Formel:

$$[y/(x+y)] \geq 0.3,$$

noch stärker bevorzugt die Formel:

$$[y/(x+y)] \geq 0.4,$$

und insbesondere bevorzugt die Formel:

$$[y/(x+y)] \geq 0.5$$

(wobei x den Gehalt (mol.-%) von Ethylen im Bestandteil (a) darstellt und y den Gehalt (mol.-%) der α -Olefine mit 4 bis 20 Kohlenstoffatomen im Bestandteil (a) darstellt).

Wenn die vorstehend beschriebene Formel nicht erfüllt wird, kann ein unter Verwendung der erhaltenen Copolymermasse auf Olefinbasis erhaltener geformter Gegenstand eine geringe Biegsamkeit aufweisen.

Der Bestandteil (a) in der Copolymermasse auf Olefinbasis weist eine Grenzviskosität $[\eta]$, gemessen unter Verwendung von Tetralin als Lösungsmittel bei einer Temperatur von 135°C, von vorzugsweise etwa 0.3 bis 10, stärker bevorzugt etwa 0.5 bis 7, noch stärker bevorzugt etwa 0.7 bis 5 auf. Wenn die Grenzviskosität zu gering ist, kann ein unter Verwendung der erhaltenen Copolymermasse auf Olefinbasis erhaltener geformter Gegenstand eine geringe mechanische Festigkeit aufweisen. Andererseits kann, wenn die Grenzviskosität zu hoch ist, ein unter Verwendung der erhaltenen Copolymermasse auf Olefinbasis erhaltener geformter Gegenstand eine geringe Biegsamkeit aufweisen. Das Verfahren zum Messen der Grenzviskosität $[\eta]$ ist das gleiche wie das für den Bestandteil (a) beschriebene.

Der Bestandteil (a) in der Copolymermasse auf Olefinbasis weist vorzugsweise eine Molekulargewichtsverteilung (M_w/M_n), gemessen mit Gelpermeationschromatographie (GPC), von 3 oder weniger auf. Wenn die Molekulargewichtsverteilung zu breit ist, kann, wenn das Copolymer als Modifikator verwendet wird, die erhaltene Copolymermasse auf Olefinbasis eine geringe Biegsamkeit aufweisen. Das Verfahren zum Messen der Molekulargewichtsverteilung ist das gleiche wie das für Bestandteil (a) beschriebene.

Vorzugsweise weist der Bestandteil (a) in der Copolymermasse auf Olefinbasis weder einen Peak von 1 J/g oder mehr, bezogen auf das Schmelzen eines Kristalls, noch einen Peak von 1 J/g oder mehr, bezogen auf die Kristallisation, beim Messen mit Differentialscanningkalorimetrie (DSC) auf. Wenn ein solcher Peak vorhanden ist, kann ein unter Verwendung der erhaltenen Copolymermasse auf Olefinbasis erhaltener geformter Gegenstand eine geringe Biegsamkeit aufweisen. Das Meßverfahren mit Differentialscanningkalorimetrie ist das gleiche wie das für Bestandteil (a) beschriebene.

Der Bestandteil (a) in der Copolymermasse auf Olefinbasis kann unter Verwendung eines bekannten Ziegler-Natta-Katalysators oder Katalysators auf Metallocenbasis hergestellt werden. Ein Katalysator auf Metallocenbasis wird bevorzugt verwendet, da ein Copolymer mit hohem Molekulargewicht, enger Molekulargewichtsverteilung und enger Zusam-

mensetzungsverteilung erhalten wird. Als Katalysator auf Metallocenbasis können Komplexe eines Übergangsmetalls der Gruppe IVA bis Gruppe VIA des Periodensystems aufgeführt werden, die mindestens ein Cyclopentadienylgerüst enthalten. Als spezielles Beispiel des Katalysators auf Metallocenbasis können zum Beispiel die in JP-A-9- 12635 und 9- 151205 beschriebenen Katalysatoren auf Metallocenbasis aufgeführt werden, auf die hier vollständig Bezug genommen wird.

Insbesondere ist im Bestandteil (a) in der Copolymermasse auf Olefinbasis bevorzugt, daß die Konfiguration von Propylen und/oder der α -Olefinseitenkette mit 4 bis 20 Kohlenstoffatomen ataktische Struktur aufweist. Wenn sie keine ataktische Struktur aufweist, kann, wenn das Copolymer als Modifikator verwendet wird, die erhaltene Copolymermasse auf Olefinbasis eine geringe Biegsamkeit aufweisen. Um ataktische Stereoregularität im Copolymer bereitzustellen, können zwei oder mehrere Olefine, wobei die Olefine ausgewählt sind aus Ethylen, Propylen und α -Olefinen mit 4 bis 20 Kohlenstoffatomen und die Gesamtzahl der Kohlenstoffatome der ausgewählten Olefine 6 oder mehr beträgt, und ein cyclisches Olefin in Gegenwart eines Komplexes eines Übergangsmetalls der Gruppe IVA bis Gruppe VIA im Periodensystem, der mindestens ein Cyclopentadienylgerüst enthält und nicht stereospezifische Struktur aufweist, zur Herstellung des Copolymers copolymerisiert werden. Der Komplex eines Übergangsmetalls mit einer nicht stereospezifischen Struktur bedeutet einen Komplex, der weder Cs-Antipode noch Cn-Antipode umfaßt (n stellt eine ganze Zahl von 1 oder mehr dar).

Weiter kann der Bestandteil (a) in der Copolymermasse auf Olefinbasis optimal durch Copolymerisation von zwei oder mehreren Olefinen, wobei die Olefine aus Ethylen, Propylen und α -Olefinen mit 4 bis 20 Kohlenstoffatomen ausgewählt sind und die Gesamtzahl der Kohlenstoffatome der ausgewählten Olefine 6 oder mehr beträgt, und eines cyclischen Olefins in Gegenwart eines Katalysators zur Olefinpolymerisation, bestehend aus Bestandteil (A), (B) und/oder (C), der für Bestandteil (a) beschrieben ist, hergestellt werden.

Spezielle Beispiele, verwendete Mengen und Verfahren zur Verwendung der Bestandteile (A), (B) und (C) schließen jene für den Bestandteil (a) beschriebenen ein.

Wenn die Menge des Bestandteils (a) zu gering ist (die Menge des Bestandteils (b) zu hoch ist), weist die erhaltene Copolymermasse auf Olefinbasis eine geringe Biegsamkeit und Elastizitätsrückgewinnungseigenschaft auf. Andererseits weist, wenn die Menge des Bestandteils (a) zu hoch ist (die Menge des Bestandteils (b) zu gering ist) die erhaltene Copolymermasse auf Olefinbasis eine geringe mechanische Festigkeit auf.

Die Copolymermasse auf Olefinbasis kann eine Copolymermasse auf Olefinbasis sein, erhalten durch dynamische thermische Behandlung eines Gemisches, das etwa 10 bis 900 Gew.-Teile des folgenden Bestandteils (f-1) pro 100 Gew.-Teile der Gesamtmenge des Bestandteils (a) und des Bestandteils (b) enthält, in Gegenwart eines Vernetzungsmittels.

(f-1): statistischer Copolymerkautschuk aus Ethylen-Propylen (und nichtkonjugiertem Dien)

Der Bestandteil (f-1) ist ein statistischer Copolymerkautschuk aus Ethylen-Propylen (und nichtkonjugiertem Dien) und schließt statistischen Ethylen-Propylen-Copolymerkautschuk und statistischen Copolymerkautschuk aus Ethylen, Propylen und nichtkonjugiertem Dien ein.

Spezielle Beispiele des nicht konjugierten Diens schließen Dicyclopentadien, Tricyclopentadien, 5-Methyl-2,5-norbornadien, 5-Methylen-2-norbornen, 5-Ethyliden-2-norbornen, 5-Isopropenyl-2-norbornen, 5-Isopropyliden-2-norbornen, 5-(1-Butenyl)-2-norbornen, Cyclooctadien, Vinylcyclohexen, 1,5,9-Cyclododecatrien, 1,4-Hexadien, 1,6-9ctadien, 1,7-Octadien, 1,8-Nonadien, 1,9-Decadien, 3,6-Dimethyl-1,7-octadien und dgl. ein. Vorzugsweise werden 5-Ethyliden-2-norbornen und Dicyclopentadien aufgeführt.

Das vorstehend beschriebene Copolymer kann das mit einer funktionellen Gruppe modifizierte sein und kann mit einer ungesättigten Verbindung mit mindestens einer funktionellen Gruppe, ausgewählt aus einer Säureanhydridgruppe, Carboxylgruppe, Hydroxylgruppe, Aminogruppe, Isocyanatgruppe und Epoxygruppe, unter Verwendung z. B. eines Extruders und dgl. modifiziert werden.

Der Ethylengehalt des Bestandteils (f-1) beträgt vorzugsweise weniger als etwa 90 mol.-%, stärker bevorzugt etwa 50 bis 85 mol.-%. Wenn der Ethylengehalt zu hoch ist, kann ein unter Verwendung der erhaltenen Copolymermasse auf Olefinbasis erhaltener geformter Gegenstand eine schlechte Biegsamkeit aufweisen. Andererseits kann, wenn der Ethylengehalt zu gering ist, ein unter Verwendung der erhaltenen Copolymermasse auf Olefinbasis erhaltener geformter Gegenstand eine schlechte mechanische Festigkeit aufweisen.

Wenn der Bestandteil (f-1) ein nichtkonjugiertes Dien enthält, beträgt der Gehalt des nichtkonjugierten Diens vorzugsweise etwa 0.1 bis 5 mol.-%. Wenn der Gehalt des nichtkonjugierten Diens zu hoch ist, kann das Verhältnis zwischen Festigkeit und Biegsamkeit eines unter Verwendung der erhaltenen Copolymermasse auf Olefinbasis erhaltenen geformten Gegenstandes unausgewogen sein.

Der Bestandteil (f-1) ist vorzugsweise der, der eine Mooney-Viskosität ML_{1+4} (100°C) von etwa 3 bis 120 und eine Molekulargewichtsverteilung Mw/Mn von etwa 1.3 bis 10 aufweist (wobei Mw das Gewichtsmittel des Molekulargewichts darstellt). Wenn die Mooney-Viskosität zu gering ist, kann ein unter Verwendung der erhaltenen Copolymermasse auf Olefinbasis erhaltener geformter Gegenstand eine geringe Festigkeit aufweisen, andererseits kann, wenn die Mooney-Viskosität zu hoch ist, ein unter Verwendung der erhaltenen Copolymermasse auf Olefinbasis erhaltener geformter Gegenstand eine geringe Biegsamkeit aufweisen. Wenn Mw/Mn zu gering ist, kann die erhaltene Copolymermasse auf Olefinbasis eine schlechte Verarbeitbarkeit aufweisen, andererseits kann, wenn Mw/Mn zu hoch ist, ein unter Verwendung der erhaltenen Copolymermasse auf Olefinbasis erhaltener geformter Gegenstand eine schlechte Biegsamkeit aufweisen.

Der Bestandteil (f-1) wird durch Copolymerisieren von Ethylen und Propylen oder einem nichtkonjugierten Dien unter Verwendung von zum Beispiel einem Katalysator des Ziegler-Natta-Typs oder dem vorstehend beschriebenen Metallocenkatalysator erhalten.

Als Bestandteil (f-1) können entsprechende im Handel erhältliche Produkte verwendet werden.

Die verwendete Menge des Bestandteils (f-1) beträgt 10 bis 900 Gew.-Teile, pro 100 Gew.-Teile der Gesamtmenge des

Bestandteils (a) und des Bestandteils (b). Wenn die Menge des Bestandteils (f-1) zu gering ist, kann die erhaltene Copolymermasse auf Olefinbasis eine geringe Elastizitätsrückgewinnungseigenschaft und Biegsamkeit aufweisen, andererseits kann, wenn die Menge des Bestandteils (f-1) zu hoch ist, die erhaltene Copolymermasse auf Olefinbasis eine geringe mechanische Festigkeit aufweisen.

5 Die Copolymermasse auf Olefinbasis mit ausgezeichneter mechanischer Festigkeit, Elastizitätsrückgewinnungseigenschaft und Biegsamkeit kann eine Copolymermasse auf Olefinbasis sein, die durch dynamische thermische Behandlung eines Gemisches erhalten wird, das 1 bis 200 Gew.-Teile des folgenden Bestandteils (n) pro 100 Gew.-Teile der Gesamtmenge des Bestandteils (a) und des Bestandteils (b) in Gegenwart eines Vernetzungsmittels enthält.

10 (n): Weichmacher auf Mineralölbasis.

Als Weichmacher auf Mineralölbasis (n) können zum Beispiel Naphthenöl, Paraffinöl und dgl. aufgeführt werden.

Die verwendete Menge des Bestandteils (n) beträgt 1 bis 200 Gew.-Teile, vorzugsweise 2 bis 50 Gew.-Teile, pro 100 Gew.-Teile der Gesamtmenge der Bestandteile (a), (b) und (f-1). Wenn die Menge des Bestandteils (n) zu gering ist, 15 kann die erhaltene Copolymermasse auf Olefinbasis eine geringe Biegsamkeit aufweisen, andererseits kann, wenn die Menge des Bestandteils (n) zu hoch ist, die erhaltene Copolymermasse auf Olefinbasis eine geringe mechanische Festigkeit aufweisen.

In der Copolymermasse auf Olefinbasis können Zusätze, wie ein Antioxidationsmittel, Antistatikmittel, Witterungsbeständigkeitsmittel, UV-Absorptionsmittel, Gleitmittel, Farbmittel, Dispergiermittel und dgl.; Farbmittel, wie Ruß und 20 dgl.; und andere kautschukartige Polymere oder thermoplastische Harze und dgl. geeigneterweise als zusätzliche Bestandteile, zusätzlich zu den vorstehend beschriebenen Bestandteilen, zugegeben werden.

Als Verfahren der dynamischen thermischen Behandlung in Gegenwart eines Vernetzungsmittels der wesentlichen Bestandteile (a) und (b), der Bestandteile (f-1) und (n), die bei Bedarf verwendete Bestandteile sind, und der geeigneterweise zusätzlich in der Copolymermasse auf Olefinbasis verwendeten Bestandteile werden folgende Verfahren aufgeführt. 25

Herstellungsverfahren 1

1. Die Bestandteile (a) und (b) und die Bestandteile (f-1) und (n), die bei Bedarf verwendete Bestandteile sind, werden geknetet, bis alle Bestandteile bei einer Temperatur (üblicherweise etwa 120 bis 200°C) gemischt sind, bei der der Bestandteil (b) geschmolzen ist. 30

2. Ein Vernetzungsmittel und gegebenenfalls ein Vernetzungshilfsmittel werden zugegeben und das Gemisch auf eine Temperatur eingestellt oder erwärmt, bei der eine Vernetzungsreaktion auftritt, und eine dynamische thermische Behandlung durchgeführt. 35

Die verschiedenen zusätzlichen Bestandteile und dgl. können zu jedem Zeitpunkt während der Verfahren 1 und 2 oder nach Beendigung des gesamten Verfahrens zugegeben werden.

Herstellungsverfahren 2

1. Die Bestandteile (a) und (b), die Bestandteile (f-1) und (n), die bei Bedarf verwendet werden, das Vernetzungsmittel und gegebenenfalls ein Vernetzungshilfsmittel werden geknetet, bis alle Bestandteile gleichmäßig bei einer Temperatur (üblicherweise von etwa 120 bis 170°C) gemischt sind, bei der der Bestandteil (b) geschmolzen ist und eine Vernetzungsreaktion nicht auftritt. 40

2. Das Gemisch wird auf eine Temperatur, bei der eine Vernetzungsreaktion auftritt, eingestellt oder erhitzt, und eine dynamische thermische Behandlung durchgeführt. 45

Verschiedene zusätzliche Bestandteile und dgl. können zu jedem Zeitpunkt während der Verfahren 1 und 2 oder nach Beendigung des gesamten Verfahrens zugegeben werden.

50 Obwohl die Herstellungsverfahren 1 und 2 in getrennte Stadien aufgeteilt werden, besteht kein Bedarf, eine Probe nach Beendigung jedes Stadiums herauszunehmen, und die getrennten Stadien können kontinuierlich durchgeführt werden. Weiter kann auch ein mehrfach aufgeteiltes Knetverfahren angewendet werden, bei dem ein Teil der aufbauenden Bestandteile geknetet wird, dann die restlichen aufbauenden Bestandteile zugegeben werden und das Kneten fortgesetzt wird.

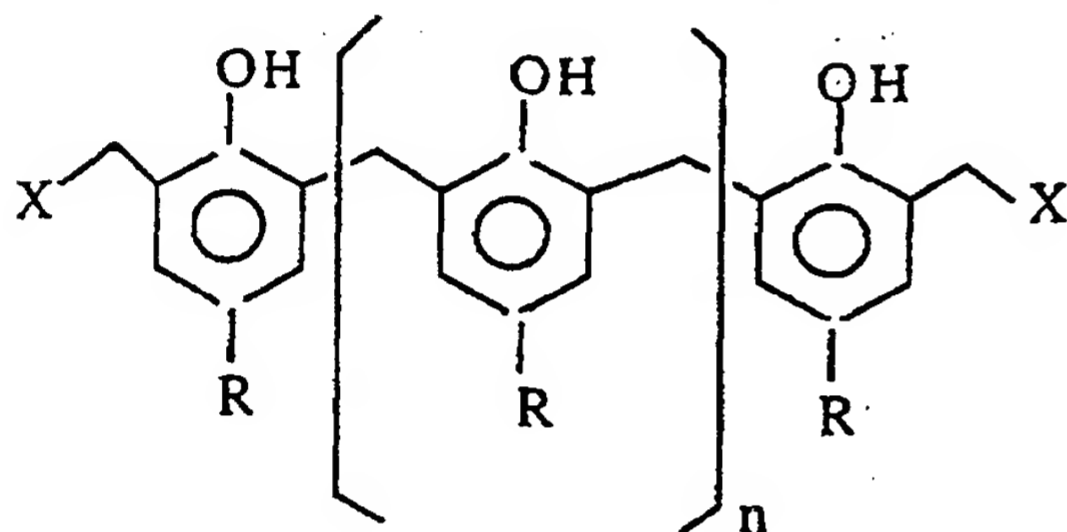
55 Als Verfahren zur Herstellung der Copolymermasse auf Olefinbasis ist entweder das Herstellungsverfahren 1 oder 2 bevorzugt. Als Apparatur zur Herstellung der Copolymermasse auf Olefinbasis kann eine Knetvorrichtung des geschlossenen Typs, wie eine Walzenmühle, ein Banbury-Mischer, Knetwerk und dgl., oder ein Einschneckenextruder, Doppelschneckenextruder und dgl., die üblicherweise in der Kautschuk- und Harzindustrie Einsatz finden, verwendet werden, und sie sind nicht besonders beschränkt, um das vorstehend beschriebene Herstellungsverfahren durchzuführen.

60 Als Vernetzungsmittel können die üblicherweise zur Vulkanisation von Kautschuk auf Olefinbasis verwendeten Vernetzungsmittel verwendet werden. Unter ihnen sind organische Peroxide oder Vernetzungsmittel auf Phenolharzbasis bevorzugt. Beispiele des organischen Peroxids schließen Dicumylperoxid, Di-tert-butylperoxid, 2,5-Dimethyl-2,5-di-(tert-butylperoxy)hexan, 2,5-Dimethyl-di-(tert-butylperoxy)hexin-3,1,3-bis(tert-butylperoxyisopropyl)benzol, 1,1-Bis(tert-butylperoxy)-3,3,5-trimethylcyclohexan, n-Butyl-4,4-bis(tert-butylperoxy)pivalat, Benzoyloxid, p-Chlorbenzoylperoxid, 2,4-Dicyclobenzoylperoxid, tert-Butylperoxybenzoat, tert-Butylperoxyisopropylcarbonat, Diacetylperoxid, Lau- 65 roylperoxid, tert-Butylperoxid und dgl. ein. Unter diesen organischen Peroxiden sind organische Peroxide bevorzugt, die die Zersetzung nach Dispersion des Kautschuk- und Harzbestandteils initiieren, und bevorzugte Beispiele schließen 2,5-Dimethyl-2,5-di(tert-butylperoxy)-hexin-3,2,5-dimethyl-2,5-di(tert-butylperoxy)hexan und 1,3-Bis(tert-butylperoxyiso-

propyl)benzol ein, und 2,5-Dimethyl-2,5-di(tert-butylperoxy)hexin-3 mit hoher Zersetzungstemperatur ist am stärksten bevorzugt. Die verwendete Menge dieser organischen Peroxide beträgt etwa 0.02 bis 1.5 Gew.-Teile, vorzugsweise etwa 0.05 bis 1.0 Gew.-Teile, bezogen auf 100 Gew.-Teile der Gesamtmenge des Bestandteils (a) und des Bestandteils (b). Wenn die Menge der organischen Peroxide zu gering ist, kann die erhaltene Copolymermasse auf Olefinbasis eine geringe Elastizitätsrückgewinnungseigenschaft aufweisen, ähnlich kann, wenn die Menge der organischen Peroxide zu hoch ist, die erhaltene Copolymermasse auf Olefinbasis eine schlechte Biegsamkeit besitzen.

In der Copolymermasse auf Olefinbasis kann, wenn ein geeignetes Vernetzungshilfsmittel zusammen mit dem vorstehend beschriebenen Vernetzungsmittel des Peroxytyps zugegeben wird, eine gleichmäßige und mäßige Vernetzungsreaktion erwartet werden. Als Vernetzungshilfsmittel können zum Beispiel Schwefel, p-Chinondioxim, p,p'-Dibenzoylchinondioxim, Ethylenglycoldimethacrylat, Diethylenglycoldimethacrylat, Triethylenglycoldimethacrylat, Tetraethylendimethacrylat, Polyethylenglycoldimethacrylat, Trimethylolpropantrimethacrylat, Diallylphthalat, Tetraallyloxyethan, Triallylisocyanurat, N,N'-m-Phenylbismaleinimid, Maleinsäureanhydrid, Divinylbenzol, Zinkdiacrylat, Zinkdimethacrylat und dgl. aufgeführt werden. Unter ihnen werden N,N'-m-Phenylbismaleinimid, p,p'-Dibenzoylchinondioxim, Divinylbenzol und Triallylisocyanurat vorzugsweise verwendet. Weiter kann N,N'-m-Phenylbismaleinimid bei Bedarf auch allein als Vernetzungsmittel verwendet werden. Die verwendete Menge dieser Vernetzungshilfsmittel beträgt üblicherweise etwa 0.05 bis 3 Gew.-Teile, vorzugsweise etwa 0.2 bis 2 Gew.-Teile, bezogen auf 100 Gew.-Teile der Gesamtmenge des Bestandteils (a) und des Bestandteils (b). Wenn die Menge der Vernetzungshilfsmittel zu gering ist, kann die erhaltene Copolymermasse auf Olefinbasis eine geringe Vernetzungseffizienz für dynamische Vulkanisierung aufweisen, ähnlich kann, wenn die Menge der Vernetzungshilfsmittel zu hoch ist, die erhaltene Copolymermasse auf Olefinbasis eine geringe Biegsamkeit und schlechte mechanische physikalische Eigenschaften besitzen.

Das Vernetzungsmittel auf Phenolharzbasis wird durch die folgende allgemeine Formel wiedergegeben:



in der n ein ganze Zahl von 0 bis 10 ist, X eine Hydroxylgruppe oder ein Halogenatom ist und R ein gesättigter Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 15 Kohlenstoffatomen ist. Verbindungen der vorstehend beschriebenen allgemeinen Formel werden allgemein als Vernetzungsmittel für Kautschuk verwendet, wie zum Beispiel im US-Patent Nr. 3,287,440 und 3,709,840 beschrieben, auf die hier vollständig Bezug genommen wird. Diese Vernetzungsmittel werden durch Polykondensation eines substituierten Phenols mit einem Aldehyd in Gegenwart eines alkalischen Katalysators erhalten. Das Vernetzungsmittel kann allein verwendet werden, und zum Einstellen der Vernetzungsgeschwindigkeit kann ein Vernetzungsbeschleuniger auch zusammen damit verwendet werden. Als Vernetzungsbeschleuniger können Metallhalogenide, wie Zinn(II)-chlorid, Eisen(III)-chlorid und dgl., und organische halogenierte Verbindungen, wie chloriertes Polyethylen, Butylbromidkautschuk, Chloroprenkautschuk und dgl., verwendet werden. Weiter kann ein Metalloxid, wie z. B. Zinkoxid und dgl., und Stearinsäure ebenfalls zusammen als Dispergiermittel verwendet werden.

Als Derivat von p-Chinondioxim werden p-Benzochinondioxid und p-Dibenzoylchinondiamid und dgl. verwendet. Das Vernetzungsmittel kann allein verwendet werden, und zum Einstellen der Vernetzungsgeschwindigkeit kann ein Vernetzungsbeschleuniger ebenfalls zusammen damit verwendet werden. Als Vernetzungsbeschleuniger können Oxidationsmittel, wie Mennige, Dibenzotiazoylsulfid und dgl. verwendet werden. Weiter kann ein Metalloxid, wie z. B. Zinkoxid und dgl., und Stearinsäure ebenfalls zusammen als Dispergiermittel verwendet werden.

Als Metalloxid werden Zinkoxid, Magnesiumoxid, Bleioxid, Calciumoxid und dgl. verwendet, und Zinkoxid und Magnesiumoxid sind bevorzugt. Das Vernetzungsmittel kann allein verwendet werden, und zum Einstellen der Vernetzungsgeschwindigkeit kann ein Vernetzungsbeschleuniger zusammen damit verwendet werden. Als Vernetzungsbeschleuniger können 2,6-Di-tert-butyl-p-cresol, N,N-Diethylthioharnstoff, Di-o-tolylguanidin, Dipentamethylthiuramtetrasulfid, Ethylentriithiocarbonat, 2-Mercaptobenzthiazol, Benzthiazoldisulfid, N-Phenyl-β-naphthylamin, Tetraethylthiuramdisulfid, Zinkdiethyldithiocarbamat, Zinkdibutyldithiocarbamat, Zinkdimethyldithiocarbamat und dgl. verwendet werden.

Die Menge des verwendeten Vernetzungsmittels beträgt vorzugsweise etwa 0.5 bis 15 Gew.-Teile, noch stärker bevorzugt etwa 1 bis 10 Gew.-Teile, insbesondere bevorzugt etwa 2 bis 8 Gew.-Teile, bezogen auf 100 Gew.-Teile der Menge (a). Wenn die Menge des Vernetzungsmittels zu gering ist, kann die erhaltene vernetzte Copolymermasse auf Olefinbasis eine schlechte Elastizitätsrückgewinnungseigenschaft aufweisen, andererseits kann, wenn die Menge des Vernetzungsmittels zu hoch ist, die erhaltene Copolymermasse auf Olefinbasis eine geringe Biegsamkeit besitzen.

Die vorstehend beschriebenen Vernetzungsmittel auf Phenolbasis können allein verwendet werden, und zum Einstellen der Vernetzungsgeschwindigkeit kann ein Vernetzungsbeschleuniger auch zusammen damit verwendet werden. Als Vernetzungsbeschleuniger können Metallhalogenide, wie Zinn(II)-chlorid, Eisen(III)-chlorid und dgl., organische halogenierte Verbindungen, wie chloriertes Polypropylen, Butylbromidkautschuk, Chloroprenkautschuk und dgl., verwendet werden. Weiter ist stärker bevorzugt, ein Metalloxid, wie z. B. Zinkoxid und dgl., oder Stearinsäure als Dispergiermittel zu verwenden. Als andere Vernetzungsmittel können Schwefel und Verbindungen auf Schwefelbasis, p-Chinon, Derivate, wie p-Chinondioxim, Bismaleinimidverbindungen, Epoxyverbindungen, Silanverbindungen, Aminoharze und dgl. verwendet werden.

Die Copolymermasse auf Olefinbasis mit ausgezeichneter mechanischer Festigkeit, Elastizitätsrückgewinnungseigenschaft und Biegsamkeit kann für Kraftfahrzeuginnen- und -außenausstattung, Teile, wie z. B. für ein Gehäuse und dgl., von schwach elektrischen Teilen, Industrieteile und wasserdichte Teile verwendet werden, bei denen herkömmlich vulkanisierter Kautschuk oder Harze auf Basis eines weichen Vinylchlorids verwendet wurden.

- 5 Wenn von der Copolymermasse auf Olefinbasis, die die Bestandteile (a) und (b) enthält, gefordert wird, daß sie ausgezeichnete mechanische Festigkeit, Biegsamkeit und Fließfähigkeit aufweist, ist bevorzugt, daß eine Copolymermasse auf Olefinbasis etwa 1 bis 80 Gew.-% des Bestandteils (a), etwa 5 bis 84 Gew.-% des Bestandteils (b), etwa 10 bis 89 Gew.-% des vorstehend beschriebenen Bestandteils (f-1) und etwa 5 bis 84 Gew.-% des folgenden Bestandteils (h 1) umfaßt und der Bestandteil (a) ein Copolymer auf Olefinbasis mit einem Ethylengehalt von weniger als etwa 90 mol.-%
10 ist und der Bestandteil (f-1) ein statistischer Copolymerkautschuk aus Ethylen-Propylen (und nichtkonjugiertem Dien) mit einem Ethylengehalt von weniger als etwa 90 mol.-% ist.

(h-1): ein Polymer auf Ethylenbasis mit einem Ethylengehalt von etwa 90 mol.-% oder mehr.

- 15 Der Bestandteil (a) in der Copolymermasse auf Olefinbasis ist ein Copolymer auf Olefinbasis mit einem Ethylengehalt, der geringer als etwa 90 mol.-% ist, erhalten durch Copolymerisation von zwei oder mehreren Olefinen, wobei die Olefine ausgewählt sind aus Ethylen, Propylen und α -Olefinen mit 4 bis 20 Kohlenstoffatomen und die Gesamtzahl der Kohlenstoffatome der ausgewählten Olefine 6 oder mehr beträgt.

Es ist erforderlich, daß die Gesamtzahl der Kohlenstoffatome der ausgewählten Olefine 6 oder mehr beträgt. Wenn
20 Olefine so gewählt werden, daß die Gesamtzahl der Kohlenstoffatome geringer als 6 ist, besitzt ein geformter Gegenstand, der unter Verwendung der erhaltenen Copolymermasse auf Olefinbasis erhalten wird, eine geringe Biegsamkeit.

Der Gehalt an Ethylen als Olefin im Bestandteil (a) in der Copolymermasse auf Olefinbasis beträgt vorzugsweise etwa 90 mol.-% oder weniger, um eine Verbesserung der Biegsamkeit der Copolymermasse auf Olefinbasis zu bewirken. Wenn der Gehalt nicht innerhalb des vorstehend beschriebenen Bereichs liegt, weist ein unter Verwendung der erhaltenen Copolymermasse auf Olefinbasis erhaltener geformter Gegenstand eine schlechte Biegsamkeit auf, da das Copolymer
25 auf Olefinbasis einen von einer Methylenkette abgeleiteten Kristall enthält.

Die α -Olefine mit 4 bis 20 Kohlenstoffatomen und Kombinationen davon schließen die für den Bestandteil (a) beschriebenen ein.

Der Bestandteil (a) in der Copolymermasse auf Olefinbasis ist vorzugsweise ein Copolymer auf Olefinbasis, erhalten
30 durch Copolymerisation eines cyclischen Olefins und zwei oder mehrerer Olefine, wobei die Olefine ausgewählt sind aus Ethylen, Propylen und α -Olefinen mit 4 bis 20 Kohlenstoffatomen und die Gesamtzahl der Kohlenstoffatome der ausgewählten Olefine 6 oder mehr beträgt. Hier sind die vorstehend beschriebenen "zwei oder mehreren Olefine" und das "cyclische Olefin" voneinander verschiedene Einheiten.

Die bevorzugten cyclischen Olefine schließen die für den Bestandteil (a) beschriebenen ein.

35 Der Gehalt des cyclischen Olefins im Bestandteil (a) in der Copolymermasse auf Olefinbasis beträgt vorzugsweise etwa 0.01 bis 20 mol.-%, stärker bevorzugt etwa 0.05 bis 15 mol.-%, noch stärker bevorzugt etwa 0.1 bis 10 mol.-% und insbesondere bevorzugt etwa 0.15 bis 5 mol.-%. Wenn der Gehalt des cyclischen Olefins zu gering ist, kann ein geformter Gegenstand, der unter Verwendung der erhaltenen Copolymermasse auf Olefinbasis erhalten wird, eine geringe Hitzebeständigkeit aufweisen, ähnlich kann, wenn der Gehalt des cyclischen Olefins zu hoch ist, das Verhältnis zwischen
40 mechanischer Festigkeit und Biegsamkeit eines geformten Gegenstandes, der unter Verwendung der erhaltenen Copolymermasse auf Olefinbasis erhalten wird, unausgewogen sein.

Als Olefin im Bestandteil (a) in der Copolymermasse auf Olefinbasis können Propylen oder Ethylen und Propylen darin enthalten sein.

Der Gehalt an Ethylen als Olefin im Bestandteil (a) in der Copolymermasse auf Olefinbasis beträgt stärker bevorzugt
45 etwa 80 mol.-% oder weniger, noch stärker bevorzugt etwa 70 mol.-% oder weniger, insbesondere bevorzugt etwa 60 mol.-% oder weniger und am stärksten bevorzugt etwa 50 mol.-% oder weniger, um eine Verbesserung der Biegsamkeit der Copolymermasse auf Olefinbasis zu bewirken. Wenn der Gehalt nicht innerhalb des vorstehend beschriebenen Bereichs liegt, kann das Copolymer auf Olefinbasis einen von einer Methylenkette abgeleiteten Kristall enthalten, und ein unter Verwendung der erhaltenen Copolymermasse auf Olefinbasis erhaltener geformter Gegenstand kann eine schlechte
50 Biegsamkeit besitzen.

Außerdem beträgt, wenn Niedertemperaturbeständigkeit insbesondere erforderlich ist, der Gehalt an Propylen im Bestandteil (a) in der Copolymermasse auf Olefinbasis vorzugsweise etwa 90 mol.-% oder weniger, stärker bevorzugt etwa 80 mol.-% oder weniger, noch stärker bevorzugt etwa 70 mol.-% oder weniger, insbesondere bevorzugt etwa 60 mol.-% oder weniger und am stärksten bevorzugt etwa 50 mol.-% oder weniger. Wenn der Gehalt nicht innerhalb des vorstehend
55 beschriebenen Bereichs liegt, kann ein unter Verwendung der erhaltenen Copolymermasse auf Olefinbasis erhaltener geformter Gegenstand eine geringe Schlagfestigkeit bei niedrigeren Temperaturen aufweisen.

Vorzugsweise erfüllt der Bestandteil (a) in der Copolymermasse auf Olefinbasis die folgende Formel:

60 $[y/(x+y)] \geq 0.2,$

stärker bevorzugt die Formel:

$[y/(x+y)] \geq 0.3,$

65 noch stärker bevorzugt die Formel:

$[y/(x+y)] \geq 0.4,$

und insbesondere bevorzugt die Formel:

$$[y/(x+y)] \geq 0.5$$

(wobei x den Gehalt (mol.-%) von Ethylen im Bestandteil (a) darstellt und y den Gehalt (mol.-%) der α -Olefine mit 4 bis 20 Kohlenstoffatomen im Bestandteil (a) darstellt).

Wenn die vorstehend beschriebene Formel nicht erfüllt wird, kann ein unter Verwendung der erhaltenen Copolymermasse auf Olefinbasis erhaltener geformter Gegenstand eine geringe Biegsamkeit aufweisen.

Der Bestandteil (a) in der Copolymermasse auf Olefinbasis weist eine Grenzviskosität $[\eta]$, gemessen unter Verwendung von Tetralin als Lösungsmittel bei einer Temperatur von 135°C, von vorzugsweise etwa 0.3 bis 10, stärker bevorzugt etwa 0.5 bis 7, noch stärker bevorzugt etwa 0.7 bis 5, auf. Wenn die Grenzviskosität zu gering ist, kann ein unter Verwendung der erhaltenen Copolymermasse auf Olefinbasis erhaltener geformter Gegenstand eine geringe mechanische Festigkeit besitzen. Andererseits kann, wenn die Grenzviskosität zu hoch ist, ein unter Verwendung der erhaltenen Copolymermasse auf Olefinbasis erhaltener geformter Gegenstand eine geringe Biegsamkeit aufweisen. Das Verfahren zum Messen der Grenzviskosität $[\eta]$ ist das gleiche wie das für den Bestandteil (a) beschriebene.

Der Bestandteil (a) in der Copolymermasse auf Olefinbasis weist vorzugsweise eine Molekulargewichtsverteilung (M_w/M_n), gemessen mit Gelpermeationschromatographie (GPC), von 3 oder weniger auf. Wenn die Molekulargewichtsverteilung zu breit ist, kann, wenn das Copolymer als Modifikator verwendet wird, die erhaltene Copolymermasse auf Olefinbasis eine geringe Biegsamkeit aufweisen. Das Verfahren zum Messen der Molekulargewichtsverteilung ist das gleiche wie das für Bestandteil (a) beschriebene.

Vorzugsweise weist der Bestandteil (a) in der Copolymermasse auf Olefinbasis weder einen Peak von 1 J/g oder mehr, bezogen auf das Schmelzen eines Kristalls, noch einen Peak von 1 J/g oder mehr, bezogen auf die Kristallisation, beim Messen mit Differentialscanningkalorimetrie (DSC) auf. Wenn ein solcher Peak vorhanden ist, kann ein unter Verwendung der erhaltenen Copolymermasse auf Olefinbasis erhaltener geformter Gegenstand eine geringe Biegsamkeit aufweisen. Das Meßverfahren mit Differentialscanningkalorimetrie ist das gleiche wie das für Bestandteil (a) beschriebene.

Der Bestandteil (a) in der Copolymermasse auf Olefinbasis kann unter Verwendung eines bekannten Ziegler-Natta-Katalysators oder Katalysators auf Metallocenbasis hergestellt werden. Ein Katalysator auf Metallocenbasis wird bevorzugt verwendet, da ein Copolymer mit hohem Molekulargewicht, enger Molekulargewichtsverteilung und enger Zusammensetzungsverteilung erhalten wird. Als Katalysator auf Metallocenbasis können Komplexe eines Übergangsmetalls der Gruppe IVA bis Gruppe VIA des Periodensystems aufgeführt werden, die mindestens ein Cyclopentadienylgerüst enthalten. Als spezielles Beispiel des Katalysators auf Metallocenbasis können zum Beispiel die in JP-A-9-12635 und 9-151205 beschriebenen Katalysatoren auf Metallocenbasis aufgeführt werden, auf die hier vollständig Bezug genommen wird.

Inbesondere ist im Bestandteil (a) in der Copolymermasse auf Olefinbasis bevorzugt, daß die Konfiguration von Propylen und/oder der α -Olefinseitenkette mit 4 bis 20 Kohlenstoffatomen ataktische Struktur aufweist. Wenn sie keine ataktische Struktur aufweist, kann, wenn das Copolymer als Modifikator verwendet wird, die erhaltene Copolymermasse auf Olefinbasis eine geringe Biegsamkeit aufweisen. Um ataktische Stereoregularität im Copolymer bereitzustellen, können zwei oder mehrere Olefine, wobei die Olefine ausgewählt sind aus Ethylen, Propylen und α -Olefinen mit 4 bis 20 Kohlenstoffatomen und die Gesamtzahl der Kohlenstoffatome der ausgewählten Olefine 6 oder mehr beträgt, und ein cyclisches Olefin in Gegenwart eines Komplexes eines Übergangsmetalls der Gruppe IVA bis Gruppe VIA im Periodensystem, der mindestens ein Cyclopentadienylgerüst enthält und nicht stereospezifische Struktur aufweist, zur Herstellung des Copolymers copolymerisiert werden. Der Komplex eines Übergangsmetalls mit einer nichtstereospezifischen Struktur bedeutet einen Komplex, der weder Cs-Antipode noch Cn-Antipode umfaßt (n stellt eine ganze Zahl von 1 oder mehr dar).

Weiter kann der Bestandteil (a) in der Copolymermasse auf Olefinbasis optimal durch Copolymerisation von zwei oder mehreren Olefinen, wobei die Olefine aus Ethylen, Propylen und α -Olefinen mit 4 bis 20 Kohlenstoffatomen ausgewählt sind und die Gesamtzahl der Kohlenstoffatome der ausgewählten Olefine 6 oder mehr beträgt, und eines cyclischen Olefins in Gegenwart eines Katalysators zur Olefinpolymerisation, bestehend aus Bestandteil (A), (B) und/oder (C), der für Bestandteil (a) beschrieben ist, hergestellt werden.

Spezielle Beispiele, verwendete Mengen und Verfahren zur Verwendung der Bestandteile (A), (B) und (C) schließen jene für den Bestandteil (a) beschriebenen ein.

Der Bestandteil (f-1) in der Copolymermasse auf Olefinbasis ist ein statistischer Copolymerkautschuk aus Ethylen-Propylen (und nichtkonjugiertem Dien), von dem der Ethylengehalt geringer als 90 mol.-% ist.

Der statistische Copolymerkautschuk aus Ethylen-Propylen (und nichtkonjugiertem Dien) schließt statistischen Ethylen-Propylen-Copolymerkautschuk und statistischen Copolymerkautschuk aus Ethylen, Propylen und nichtkonjugiertem Dien ein.

Spezielle Beispiele des nichtkonjugierten Diens schließen Dicyclopentadien, Tricyclopentadien, 5-Methyl-2,5-norbornadien, 5-Methylen-2-norbornen, 5-Ethyliden-2-norbornen, 5-Isopropenyl-2-norbornen, 5-Isopropyliden-2-norbornen, 5-(1-Butenyl)-2-norbornen, Cyclooctadien, Vinylcyclohexen, 1,5,9-Cyclododecatrien, 1,4-Hexadien, 1,6-Octadien, 1,7-Octadien, 1,8-Nonadien, 1,9-Decadien, 3,6-Dimethyl-1,7-octadien und dgl. ein. Vorzugsweise werden 5-Ethyliden-2-norbornen und Dicyclopentadien aufgeführt.

Das vorstehend beschriebene Copolymer kann das mit einer funktionellen Gruppe modifizierte sein und kann mit einer ungesättigten Verbindung mit mindestens einer funktionellen Gruppe, ausgewählt aus einer Saureanhydridgruppe, Carboxylgruppe, Hydroxylgruppe, Aminogruppe, Isocyanatgruppe und Epoxygruppe unter Verwendung z. B. eines Extruders und dgl. modifiziert werden.

Der Ethylengehalt des Bestandteils (f-1) in der Copolymermasse auf Olefinbasis beträgt vorzugsweise etwa 50 bis 85 mol.-%. Wenn der Ethylengehalt zu hoch ist, kann ein unter Verwendung der erhaltenen Copolymermasse auf Olefinbasis erhaltener geformter Gegenstand eine geringe Biegsamkeit aufweisen. Andererseits kann, wenn der Ethylengehalt zu

gering ist, ein unter Verwendung der erhaltenen Copolymermasse auf Olefinbasis erhaltener geformter Gegenstand eine geringe mechanische Festigkeit besitzen.

Wenn der Bestandteil (f-1) in der Copolymermasse auf Olefinbasis ein nichtkonjugiertes Dien enthält, beträgt der Gehalt des nichtkonjugierten Diens vorzugsweise etwa 0,1 bis 5 mol.-%. Wenn der Gehalt des nichtkonjugierten Diens zu hoch ist, kann das Verhältnis zwischen Festigkeit und Biegsamkeit eines unter Verwendung der erhaltenen Copolymermasse auf Olefinbasis erhaltenen geformten Gegenstandes unausgewogen sein.

Der Bestandteil (f-1) in der Copolymermasse auf Olefinbasis weist vorzugsweise eine Mooney-Viskosität ML_{1+4} (100°C) von etwa 3 bis 120 und eine Molekulargewichtsverteilung M_w/M_n von etwa 1,3 bis 10 auf (wobei M_w das Gewichtsmittel des Molekulargewichts darstellt). Wenn die Mooney-Viskosität zu gering ist, kann ein unter Verwendung der erhaltenen Copolymermasse auf Olefinbasis erhaltener geformter Gegenstand eine geringe Festigkeit besitzen, andererseits kann, wenn die Mooney-Viskosität zu hoch ist, ein unter Verwendung der erhaltenen Copolymermasse auf Olefinbasis erhaltener geformter Gegenstand eine geringe Biegsamkeit aufweisen. Wenn M_w/M_n zu gering ist, kann die erhaltene Copolymermasse auf Olefinbasis eine schlechte Verarbeitbarkeit aufweisen, andererseits kann, wenn M_w/M_n zu hoch ist, ein unter Verwendung der erhaltenen Copolymermasse auf Olefinbasis erhaltener geformter Gegenstand eine geringe Biegsamkeit besitzen.

Der Bestandteil (f-1) in der Copolymermasse auf Olefinbasis wird durch Copolymerisieren von Ethylen und Propylen oder einem nichtkonjugierten Dien, Ethylen und Propylen unter Verwendung von zum Beispiel einem Katalysator des Ziegler-Natta-Typs oder dem vorstehend beschriebenen Metallocenkatalysator erhalten.

Als Bestandteil (f-1) in der Copolymermasse auf Olefinbasis können entsprechende im Handel erhältliche Produkte verwendet werden.

Der Bestandteil (h-1) ist ein Polymer auf Ethylenbasis mit einem Ethylengehalt von etwa 90 mol.-% oder mehr.

Als spezielle Beispiele des Bestandteils (h-1) können Polyethylene, hergestellt mit einem bekannten Niederdruckverfahren oder Hochdruckverfahren, Copolymere von Ethylen mit α -Olefinen mit 3 bis 8 Kohlenstoffatomen mit einem Ethylengehalt von 90 mol.-% oder mehr und Copolymere von Ethylen mit Vinylacetat und dgl. aufgeführt werden. Spezielle Beispiele des α -Olefins mit 3 bis 8 Kohlenstoffatomen schließen Propylen, 1-Buten, 4-Methyl-1-penten, 1-Hexen, 1-Octen und dgl. ein.

Die Zusammensetzung umfaßt vorzugsweise etwa 20 bis 60 Gew.-% des Bestandteils (a), etwa 20 bis 40 Gew.-% des Bestandteils (b), etwa 30 bis 80 Gew.-% des Bestandteils (f-1) und etwa 8 bis 30 Gew.-% des Bestandteils (h-1).

Wenn die Menge des Bestandteils (a) zu gering ist, kann die erhaltene Copolymermasse auf Olefinbasis eine geringe Biegsamkeit aufweisen, andererseits, kann, wenn die Menge des Bestandteils (a) zu hoch ist, die erhaltene Copolymermasse auf Olefinbasis eine geringe mechanische Festigkeit besitzen. Wenn die Menge des Bestandteils (b) zu gering ist, besitzt die erhaltene Copolymermasse auf Olefinbasis eine geringe mechanische Festigkeit und Hitzebeständigkeit, ähnlich weist, wenn die Menge des Bestandteils (b) zu hoch ist, die erhaltene Copolymermasse auf Olefinbasis eine geringe Biegsamkeit auf. Wenn die Menge des Bestandteils (f-1) zu gering ist, weist die erhaltene Copolymermasse auf Olefinbasis eine geringe Biegsamkeit auf, ähnlich besitzt, wenn die Menge des Bestandteils (f-1) zu hoch ist, die erhaltene Copolymermasse auf Olefinbasis eine geringe mechanische Festigkeit und Fließfähigkeit. Außerdem besitzt, wenn die Menge des Bestandteils (h-1) zu gering ist, die erhaltene Copolymermasse auf Olefinbasis eine geringe mechanische Festigkeit und Fließfähigkeit, und außerdem weist, wenn die Menge des Bestandteils (h-1) zu hoch ist, die erhaltene Copolymermasse auf Olefinbasis eine geringe Biegsamkeit auf.

Der Ethylengehalt als Olefingehalt des Bestandteils (a) beträgt etwa 90 mol.-% oder weniger, und wenn der Gehalt nicht innerhalb dieses Bereichs liegt, kann die erhaltene Copolymermasse auf Olefinbasis eine geringe Biegsamkeit besitzen.

Die Copolymermasse auf Olefinbasis kann eine Copolymermasse auf Olefinbasis sein, die etwa 1 bis 200 Gew.-Teile des vorstehend beschriebenen Bestandteils (n), pro 100 Gew.-Teile der Gesamtmenge der Bestandteile (a), (b), (f-1) und (h-1), umfaßt.

Als Bestandteil (n) in der Copolymermasse auf Olefinbasis können die vorstehend beschriebenen Beispiele des Bestandteils (n) verwendet werden.

Dadurch, daß der Bestandteil (n) in einer Menge innerhalb des vorstehend beschriebenen Bereichs enthalten ist, kann eine weitere Verbesserung der Verarbeitbarkeit, Fließfähigkeit und Biegsamkeit bewirkt werden. Jedoch können, wenn die Menge des Bestandteils (n) zu hoch ist, Probleme, wie die Abnahme in der mechanischen Festigkeit und das Ausbluten eines Weichmachers, auftreten.

Zu der Copolymermasse auf Olefinbasis können Zusätze, wie ein Antioxidationsmittel, Antistatikmittel, Witterungsbeständigkeitsmittel, UV-Absorptionsmittel, Gleitmittel, Farbmittel, Dispergiermittel und dgl.; Farbmittel, wie Ruß; Füllstoffe, wie Glasfaser, Kohlenstofffaser, Metallfaser, Aramidfaser, Glasperlen, Asbest, Glimmer, Calciumcarbonat, Kaliumtitanatwhisker, Talkum, Bariumsulfat, Glasflocken und dgl.; und andere kautschukartige Polymere oder thermoplastische Harze und dgl. geeigneterweise als zusätzliche Bestandteile, zusätzlich zu den vorstehend beschriebenen Bestandteilen, zugegeben werden.

Die Copolymermasse auf Olefinbasis kann auch einer Vulkanisation, wie Schwefelvulkanisation, Peroxidvulkanisation, Metallionvulkanisation, Silanvulkanisation, Harzvulkanisation und dgl. mit einem herkömmlich bekannten Verfahren unterzogen werden.

Zum Erhalt der Copolymermasse auf Olefinbasis können die vorstehend beschriebenen Bestandteile, die wesentlichen Bestandteile (a), (b), (f-1) und (h-1) und der Bestandteil (n), der bei Bedarf verwendet wird, und die geeigneterweise verwendeten zusätzlichen Bestandteile vorteilhafterweise unter Verwendung einer üblichen Knetvorrichtung, zum Beispiel einer Kautschukmühle, einem Brabender-Mischer, Banbury-Mischer, Knetwerk, Doppelschneckenextruder und dgl., geknetet werden. Als Knetvorrichtung kann jede Apparatur des geschlossenen Typs und offenen Typs verwendet werden, und eine Apparatur des geschlossenen Typs, die in Verbindung mit einem Inertgas verwendet werden kann, ist bevorzugt. Die Knettemperatur ist eine Temperatur, bei der alle gemischten aufbauenden Bestandteile geschmolzen sind, und beträgt üblicherweise etwa 160 bis 250°C, vorzugsweise etwa 180 bis 240°C. Die Knetdauer kann nicht allgemein festge-

legt werden, da sie von der Art und Menge der gemischten aufbauenden Bestandteile und der Art der Knetvorrichtung abhängt. Wenn eine Knetvorrichtung, wie ein Knetwerk, Banbury-Mischer und dgl., verwendet wird, beträgt die Knetdauer etwa 3 bis 10 Minuten. Bei dem Knetverfahren können die aufbauenden Bestandteile auf einmal geknetet werden oder es kann ein mehrfach aufgeteiltes Knetverfahren verwendet werden, bei dem, nachdem ein Teil der aufbauenden Bestandteile geknetet ist, die restlichen aufbauenden Bestandteile zugegeben werden und das Kneten der aufbauenden Bestandteile fortgesetzt wird.

Die Copolymermasse auf Olefinbasis mit ausgezeichneter mechanischer Festigkeit, Biegsamkeit und Fließfähigkeit kann als Kraftfahrzeuginnen- und -außenausstattung, Teile, wie ein Gehäuse, eine Verpackung und dgl. von schwach elektrischen Teilen, Industrieteile, wasserfeste Teile und dgl., verwendet werden, bei denen herkömmliche Harze auf Basis eines weichen Vinylchlorids verwendet wurden.

Wenn von der Copolymermasse auf Olefinbasis, die die Bestandteile (a) und (b) enthält, verlangt wird, daß sie ausgezeichnete mechanische Festigkeit, Biegsamkeit und Gasdurchlässigkeit aufweist, ist bevorzugt, daß eine Copolymermasse auf Olefinbasis etwa 40 bis 90 Gew.-% des Bestandteils (a) und etwa 10 bis 60 Gew.-% des Bestandteils (b) umfaßt und der Bestandteil (a) aus etwa 1 bis 99 Gew.-% des folgenden Bestandteils (a-1) und etwa 1 bis 99 Gew.-% des folgenden Bestandteils (a-2) besteht. Weiter ist bevorzugt, daß die Masse etwa 50 bis 85 Gew.-% des Bestandteils (a) und etwa 15 bis 50 Gew.-% des Bestandteils (b) umfaßt und der Bestandteil (a) aus etwa 2 bis 98 Gew.-% des folgenden Bestandteils (a-1) und etwa 2 bis 98 Gew.-% des folgenden Bestandteils (a-2) besteht.

(a-1): ein Copolymer auf Olefinbasis, erhalten durch Copolymerisation von zwei oder mehreren Olefinen, wobei die Olefine ausgewählt sind aus Ethylen, Propylen und α -Olefinen mit 4 bis 20 Kohlenstoffatomen und die Gesamtzahl der Kohlenstoffatome der ausgewählten Olefine 6 oder mehr beträgt, wobei das Copolymer auf Olefinbasis folgende Formel erfüllt:

$$[y/(x+y)] < 0.50$$

(wobei x den Gehalt (mol.-%) an Ethylen im Bestandteil (a-1) darstellt und y den Gehalt (mol.-%) an α -Olefinen mit 4 bis 20 Kohlenstoffatomen im Bestandteil (a-1) darstellt).

(a-2): ein Copolymer auf Olefinbasis, erhalten durch Copolymerisation von zwei oder mehreren Olefinen, wobei die Olefine ausgewählt sind aus Ethylen, Propylen und α -Olefinen mit 4 bis 20 Kohlenstoffatomen und die Gesamtzahl der Kohlenstoffatome der ausgewählten Olefine 6 oder mehr beträgt, wobei das Copolymer auf Olefinbasis folgende Formel erfüllt:

$$[y/(x+y)] \geq 0.50$$

(wobei x den Gehalt (mol.-%) an Ethylen im Bestandteil (a-2) darstellt und y den Gehalt (mol.-%) an α -Olefinen mit 4 bis 20 Kohlenstoffatomen im Bestandteil (a-2) darstellt).

Der Bestandteil (a-1) in der vorliegenden Erfindung ist ein Copolymer auf Olefinbasis, erhalten durch Copolymerisation von zwei oder mehreren Olefinen, wobei die Olefine ausgewählt sind aus Ethylen, Propylen und α -Olefinen mit 4 bis 20 Kohlenstoffatomen und die Gesamtzahl der Kohlenstoffatome der ausgewählten Olefine 6 oder mehr beträgt, wobei das Copolymer auf Olefinbasis folgende Formel erfüllt:

$$[y/(x+y)] < 0.50$$

(wobei x den Gehalt (mol.-%) an Ethylen im Bestandteil (a-1) darstellt und y den Gehalt (mol.-%) an α -Olefinen mit 4 bis 20 Kohlenstoffatomen im Bestandteil (a-1) darstellt).

Es ist erforderlich, daß die Gesamtzahl der Kohlenstoffatome der ausgewählten Olefine 6 oder mehr beträgt. Wenn Olefine so gewählt werden, daß die Gesamtzahl der Kohlenstoffatome geringer als 6 ist, weist ein geformter Gegenstand, der unter Verwendung der erhaltenen Copolymermasse auf Olefinbasis erhalten wird, eine geringe Biegsamkeit auf.

Die α -Olefine mit 4 bis 20 Kohlenstoffatomen und Kombinationen davon schließen die für den Bestandteil (a) beschriebenen ein.

Der Bestandteil (a-1) ist vorzugsweise ein Copolymer auf Olefinbasis, erhalten durch Copolymerisation eines cyclischen Olefins und zwei oder mehrerer Olefine, wobei die Olefine ausgewählt sind aus Ethylen, Propylen und α -Olefinen mit 4 bis 20 Kohlenstoffatomen und die Gesamtzahl der Kohlenstoffatome der ausgewählten Olefine 6 oder mehr beträgt. Hier sind die vorstehend beschriebenen "zwei oder mehreren Olefine" und das "cyclische Olefin" voneinander verschiedene Einheiten.

Als bevorzugtes cyclisches Olefin können cyclische Monoolefine und cyclische Polyene aufgeführt werden, und spezielle Beispiele davon schließen die für den Bestandteil (a) beschriebenen ein.

Der Gehalt des cyclischen Olefins im Bestandteil (a-1) beträgt vorzugsweise etwa 0.01 bis 20 mol.-%, stärker bevorzugt etwa 0.05 bis 15 mol.-%, noch stärker bevorzugt etwa 0.1 bis 10 mol.-%, insbesondere bevorzugt etwa 0.15 bis 5 mol.-%. Wenn der Gehalt des cyclischen Olefins zu gering ist, kann ein geformter Gegenstand, der unter Verwendung der erhaltenen Copolymermasse auf Olefinbasis erhalten wird, eine geringe Hitzebeständigkeit aufweisen, ähnlich kann, wenn der Gehalt des cyclischen Olefins zu hoch ist, das Verhältnis zwischen mechanischer Festigkeit und Biegsamkeit eines geformten Gegenstandes, der unter Verwendung der erhaltenen Copolymermasse auf Olefinbasis erhalten wird, unausgewogen sein.

Der Gehalt an Ethylen als Olefin im Bestandteil (a-1) beträgt vorzugsweise etwa 80 mol.-% oder weniger. Wenn der Gehalt nicht innerhalb des vorstehend beschriebenen Bereichs liegt, kann ein unter Verwendung der erhaltenen Copolymermasse auf Olefinbasis erhaltener geformter Gegenstand eine geringe Biegsamkeit aufweisen.

Andererseits beträgt, wenn Niedertemperaturbeständigkeit insbesondere erforderlich ist, der Gehalt an Propylen im Bestandteil (a-1) vorzugsweise etwa 90 mol.-% oder weniger, stärker bevorzugt etwa 80 mol.-% oder weniger, noch stärker bevorzugt etwa 70 mol.-% oder weniger, insbesondere bevorzugt etwa 60 mol.-% oder weniger und am stärksten bevorzugt etwa 50 mol.-% oder weniger. Wenn der Gehalt nicht innerhalb des vorstehend beschriebenen Bereichs liegt, kann ein unter Verwendung der erhaltenen Copolymermasse auf Olefinbasis erhaltener geformter Gegenstand eine geringe Schlagfestigkeit bei niedrigeren Temperaturen besitzen.

Es ist erforderlich, daß der Bestandteil (a-1) die folgende Formel erfüllt:

$$[y/(x+y)] < 0.5,$$

stärker bevorzugt die Formel:

$$0.20 \leq [y/(x+y)] < 0.50 \text{ und}$$

noch stärker bevorzugt die Formel:

$$0.30 \leq [y/(x+y)] < 0.50$$

(wobei x den Gehalt (mol.-%) von Ethylen im Bestandteil (a-1) darstellt und y den Gehalt (mol.-%) der α -Olefine mit 4 bis 20 Kohlenstoffatomen im Bestandteil (a-1) darstellt).

Wenn die vorstehend beschriebene Formel nicht erfüllt wird, kann die erhaltene Copolymermasse auf Olefinbasis eine geringe Niedertemperaturbeständigkeit aufweisen.

Der Bestandteil (a-1) weist eine Grenzviskosität $[\eta]$, gemessen unter Verwendung von Tetralin als Lösungsmittel bei einer Temperatur von 135°C, von vorzugsweise etwa 0.3 bis 10, stärker bevorzugt etwa 0.5 bis 7, noch stärker bevorzugt etwa 0.7 bis 5, auf. Der Grund ist der gleiche wie für den Bestandteil (a) beschrieben. Ebenfalls ist das Verfahren zum Messen der Grenzviskosität $[\eta]$ das gleiche wie das für den Bestandteil (a) beschriebene.

Der Bestandteil (a-1) weist vorzugsweise eine Molekulargewichtsverteilung (Mw/Mn), gemessen mit Gelpermationsschromatographie (GPC), von 3 oder weniger auf. Der Grund ist der gleiche wie für den Bestandteil (a) beschrieben. Ebenfalls ist das Verfahren zum Messen der Molekulargewichtsverteilung das gleiche wie das für Bestandteil (a) beschriebene.

Der Bestandteil (a-1) kann unter Verwendung eines bekannten Katalysators des Ziegler-Natta-Typs oder Katalysators auf Metallocenbasis hergestellt werden.

Der Bestandteil (a-2) in der vorliegenden Erfindung ist ein Copolymer auf Olefinbasis, erhalten durch Copolymerisation von zwei oder mehreren Olefinen, wobei die Olefine ausgewählt sind aus Ethylen, Propylen und α -Olefinen mit 4 bis 20 Kohlenstoffatomen und die Gesamtzahl der Kohlenstoffatome der ausgewählten Olefine 6 oder mehr beträgt, wobei das Copolymer auf Olefinbasis folgende Formel erfüllt:

$$[y/(x+y)] \geq 0.50$$

(wobei x den Gehalt (mol.-%) an Ethylen im Bestandteil (a-2) darstellt und y den Gehalt (mol.-%) an α -Olefinen mit 4 bis 20 Kohlenstoffatomen im Bestandteil (a-2) darstellt).

Es ist erforderlich, daß die Gesamtzahl der Kohlenstoffatome der ausgewählten Olefine 6 oder mehr beträgt. Wenn Olefine so gewählt werden, daß die Gesamtzahl der Kohlenstoffatome geringer als 6 ist, kann ein geformter Gegenstand, der unter Verwendung der erhaltenen Copolymermasse auf Olefinbasis erhalten wird, eine geringe Biegsamkeit besitzen.

Die α -Olefine mit 4 bis 20 Kohlenstoffatomen und Kombinationen davon schließen die für den Bestandteil (a) beschriebenen ein.

Der Bestandteil (a-2) ist vorzugsweise ein Copolymer auf Olefinbasis, erhalten durch Copolymerisation eines cyclischen Olefins und zwei oder mehrerer Olefine, wobei die Olefine ausgewählt sind aus Ethylen, Propylen und α -Olefinen mit 4 bis 20 Kohlenstoffatomen und die Gesamtzahl der Kohlenstoffatome der ausgewählten Olefine 6 oder mehr beträgt. Hier sind die vorstehend beschriebenen "zwei oder mehreren Olefine" und das "cyclische Olefin" voneinander verschiedene Einheiten.

Die α -Olefine mit 4 bis 20 Kohlenstoffatome und Kombinationen davon schließen die für den Bestandteil (a) beschriebenen ein.

Insbesondere, wenn Niedertemperaturbeständigkeit insbesondere erforderlich ist, beträgt der Gehalt an Propylen im Bestandteil (a-2) vorzugsweise etwa 90 mol.-% oder weniger, stärker bevorzugt etwa 80 mol.-% oder weniger, noch stärker bevorzugt etwa 70 mol.-% oder weniger, insbesondere bevorzugt etwa 60 mol.-% oder weniger und am stärksten bevorzugt etwa 50 mol.-% oder weniger. Wenn der Gehalt nicht innerhalb des vorstehend beschriebenen Bereichs liegt, kann ein unter Verwendung der erhaltenen Copolymermasse auf Olefinbasis erhaltener geformter Gegenstand eine geringe Schlagfestigkeit bei niedrigeren Temperaturen besitzen.

Es ist erforderlich, daß der Bestandteil (a-2) die folgende Formel erfüllt:

$$[y/(x+y)] \geq 0.5,$$

stärker bevorzugt die Formel:

$$0.50 \leq [y/(x+y)] \leq 0.90 \text{ und}$$

noch stärker bevorzugt die Formel:

$$0.50 \leq [y/(x+y)] \leq 0.80$$

(wobei x den Gehalt (mol.-%) von Ethylen im Bestandteil (a-2) darstellt und y den Gehalt (mol.-%) der α -Olefine mit 4 bis 20 Kohlenstoffatomen im Bestandteil (a-2) darstellt).

Wenn die vorstehend beschriebene Formel nicht erfüllt wird, kann ein unter Verwendung der erhaltenen Copolymermasse auf Olefinbasis erhaltener geformter Gegenstand eine geringe Biogsamkeit und Niedertemperaturbeständigkeit aufweisen.

Der Bestandteil (a-2) weist eine Grenzviskosität $[\eta]$, gemessen unter Verwendung von Tetralin als Lösungsmittel bei einer Temperatur von 135°C, von vorzugsweise etwa 0.3 bis 10, stärker bevorzugt etwa 0.5 bis 7, noch stärker bevorzugt etwa 0.7 bis 5, auf. Der Grund ist der gleiche wie für den Bestandteil (a) beschrieben. Ebenfalls ist das Verfahren zum Messen der Grenzviskosität $[\eta]$ das gleiche wie das für den Bestandteil (a) beschriebene.

Der Bestandteil (a-2) weist vorzugsweise eine Molekulargewichtsverteilung (M_w/M_n), gemessen mit Gelpermeationsschromatographie (GPC), von 3 oder weniger auf. Der Grund ist der gleiche wie für den Bestandteil (a) beschrieben. Ebenfalls ist das Verfahren zum Messen der Molekulargewichtsverteilung das gleiche wie das für Bestandteil (a) beschriebene.

Vorzugsweise weist der Bestandteil (a-2) weder einen Peak von 1 J/g oder mehr, bezogen auf das Schmelzen eines Kristalls, noch einen Peak von 1 J/g oder mehr, bezogen auf die Kristallisation, beim Messen mit Differentialscanningkalorimetrie (DSC) auf.

Der Grund ist der gleiche wie für den Bestandteil (a) beschrieben. Ebenfalls ist das Meßverfahren mit Differentialscanningkalorimetrie das gleiche wie das für Bestandteil (a) beschriebene.

Der Bestandteil (a-2) kann unter Verwendung eines bekannten Ziegler-Natta-Katalysators oder Katalysators auf Metallocenbasis hergestellt werden. Ein Katalysator auf Metallocenbasis wird bevorzugt verwendet, da ein Copolymer mit hohem Molekulargewicht, enger Molekulargewichtsverteilung und enger Zusammensetzungsverteilung erhalten wird. Als Katalysator auf Metallocenbasis können Komplexe eines Übergangsmetalls der Gruppe IVA bis Gruppe VIA des Periodensystems aufgeführt werden, die mindestens ein Cyclopentadienylgerüst enthalten. Als spezielles Beispiel des Katalysators auf Metallocenbasis können zum Beispiel die in JP-A-9-12635 und 9-151205 beschriebenen Katalysatoren auf Metallocenbasis aufgeführt werden, auf die hier vollständig Bezug genommen wird.

Inbesondere ist in dem Bestandteil (a-2) bevorzugt, daß die Konfiguration von Propylen und/oder der α -Olefinseitenkette mit 4 bis 20 Kohlenstoffatomen ataktische Struktur aufweist. Wenn sie keine ataktische Struktur aufweist, kann, wenn das Copolymer als Modifikator verwendet wird, die erhaltene Copolymermasse auf Olefinbasis eine geringe Biogsamkeit besitzen. Um ataktische Stereoregularität im Copolymer bereitzustellen, können zwei oder mehrere Olefine, wobei die Olefine ausgewählt sind aus Ethylen, Propylen und α -Olefinen mit 4 bis 20 Kohlenstoffatomen und die Gesamtzahl der Kohlenstoffatome der ausgewählten Olefine 6 oder mehr beträgt, und ein cyclisches Olefin in Gegenwart eines Komplexes eines Übergangsmetalls der Gruppe IVA bis Gruppe VIA im Periodensystem, der mindestens ein Cyclopentadienylgerüst enthält und nichtstereospezifische Struktur aufweist, zur Herstellung des Copolymers copolymerisiert werden. Der Komplex eines Übergangsmetalls mit einer nichtstereospezifischen Struktur bedeutet einen Komplex, der weder Cs-Antipode noch Cn-Antipode umfaßt (n stellt eine ganze Zahl von 1 oder mehr dar).

Weiter kann der Bestandteil (a-2) optimal durch Copolymerisation von zwei oder mehreren Olefinen, wobei die Olefine aus Ethylen, Propylen und α -Olefinen mit 4 bis 20 Kohlenstoffatomen ausgewählt sind und die Gesamtzahl der Kohlenstoffatome der ausgewählten Olefine 6 oder mehr beträgt, und eines cyclischen Olefins in Gegenwart eines Katalysators zur Olefinpolymerisation, bestehend aus Bestandteil (A), (B) und/oder (C), der für Bestandteil (a) beschrieben ist, hergestellt werden.

Spezielle Beispiele, verwendete Mengen und Verfahren zur Verwendung der Bestandteile (A), (B) und (C) schließen jene für den Bestandteil (a) beschriebenen ein.

In der Copolymermasse auf Olefinbasis mit ausgezeichneter mechanischer Festigkeit, Biogsamkeit und Gasdurchlässigkeit kann, wenn die Menge des Bestandteils (a) zu gering ist (die Menge des Bestandteils (b) zu hoch ist), die erhaltene Copolymermasse auf Olefinbasis eine geringe Biogsamkeit und Gasdurchlässigkeit aufweisen. Ähnlich kann, wenn die Menge des Bestandteils (a) zu hoch ist (die Menge des Bestandteils (b) zu gering ist), die erhaltene Copolymermasse auf Olefinbasis eine geringe mechanische Festigkeit besitzen.

Weiter kann, wenn die Menge des Bestandteils (a-1) im Bestandteil (a) zu gering ist (die Menge des Bestandteils (a-2) zu hoch ist), das Verhältnis zwischen mechanischer Festigkeit und Biogsamkeit der erhaltenen Copolymermasse auf Olefinbasis unausgewogen sein. Außerdem kann, wenn die Menge des Bestandteils (a-1) zu hoch ist (die Menge des Bestandteils (a-2) zu gering ist), die erhaltene Copolymermasse auf Olefinbasis eine geringe Biogsamkeit aufweisen.

Zu der Copolymermasse auf Olefinbasis können Zusätze, wie ein Antioxidationsmittel, Antistatikmittel, Witterungsbeständigkeitsmittel, UV-Absorptionsmittel, Gleitmittel, Farbmittel, Dispergiermittel und dgl.; Farbmittel, wie Ruß; und andere kautschukartige Polymere oder thermoplastische Harze und dgl. geeigneterweise als zusätzliche Bestandteile zugegeben werden.

Zum Erhalt der Copolymermasse auf Olefinbasis können die vorstehend beschriebenen Bestandteile vorteilhafterweise unter Verwendung einer üblichen Knetvorrichtung, zum Beispiel einer Kautschukmühle, einem Brabender-Mischer, Banbury-Mischer, Knetwerk, Doppelschneckenextruder und dgl., geknetet werden. Als Knetvorrichtung kann jede Apparatur des geschlossenen Typs und offenen Typs verwendet werden, und eine Apparatur des geschlossenen Typs, die in Verbindung mit einem Inertgas verwendet werden kann, ist bevorzugt. Die Knettemperatur ist eine Temperatur, bei der alle gemischten aufbauenden Bestandteile geschmolzen sind, und beträgt üblicherweise etwa 160 bis 250°C, vorzugsweise etwa 180 bis 240°C. Die Knetdauer kann nicht allgemein festgelegt werden, da sie von der Art und Menge der gemischten aufbauenden Bestandteile und der Art der Knetvorrichtung abhängt. Wenn eine Knetvorrichtung, wie ein Knetwerk, Banbury-Mischer und dgl., verwendet wird, beträgt die Knetdauer etwa 3 bis 10 Minuten. Bei dem Knetverfahren können die aufbauenden Bestandteile auf einmal geknetet werden oder es kann ein mehrfach aufgeteiltes

Knetverfahren verwendet werden, bei dem, nachdem ein Teil der aufbauenden Bestandteile geknetet ist, die restlichen aufbauenden Bestandteile zugegeben werden und das Kneten der aufbauenden Bestandteile fortgesetzt wird.

Die Copolymermasse auf Olefinbasis kann für Platten, wie ein Tablett für Fleisch und frischen Fisch, Verpackung für Obst und Gemüse, Behälter für gefrorene Nahrung und dgl.; Folien, wie Nahrungsverpackung, tägliche allgemeine Verkaufsverpackung, Verpackung von Industriematerial, verschiedene Kautschukprodukte, Harzprodukt, Kleidung, Laminat von z. B. Lederprodukten und dgl., für Windeln verwendetes Dehnungsband und dgl.; Schlauch, Rohr, Riemen und dgl.; Schuhe, wie Sportschuhe, Freizeitschuhe, Modesandalen, Lederschuhe und dgl.; elektrische Haushaltsgeräte, wie Fernsehgerät, Stereoanlage, Waschmaschine und dgl.; Kraftfahrzeuginnen- und -außenteile, wie Stoßstangenteile, Kernfüllungen, Seitendichtungen, Innenpaneele und dgl.; Vermischmaterialien für Asphalt, wie Straßenbelag, wasserdichte Platten, Rohrleitungsbeschichtungen und dgl.; andere tägliche Güter, Freizeitartikel, Spielzeug, Industriematerialien und dgl. angewandt werden.

Die Erfindung betrifft auch eine Copolymermasse auf Olefinbasis, die (a) ein Copolymer auf Olefinbasis, erhalten durch Copolymerisation von zwei oder mehreren Olefinen, wobei die Olefine ausgewählt sind aus Ethylen, Propylen und α -Olefinen mit 4 bis 20 Kohlenstoffatomen und die Gesamtzahl der Kohlenstoffatome der ausgewählten Olefine 6 oder mehr beträgt, und den Bestandteil (c) umfaßt, der den folgenden Bestandteil (c-1) und/oder Bestandteil (c-2) umfaßt.

(c-1): ein Blockcopolymer, umfassend einen Polymerblock, der eine vinylaromatische Verbindung umfaßt, und einen Polymerblock, der eine konjugierte Dienverbindung umfaßt
(c-2): ein hydriertes Copolymer des Bestandteils (c-1).

Der Bestandteil (a) ist ein Copolymer auf Olefinbasis, erhalten durch Copolymerisation von zwei oder mehreren Olefinen, wobei die Olefine ausgewählt sind aus Ethylen, Propylen und α -Olefinen mit 4 bis 20 Kohlenstoffatomen und die Gesamtzahl der Kohlenstoffatome der ausgewählten Olefine 6 oder mehr beträgt.

Es ist erforderlich, daß die Gesamtzahl der Kohlenstoffatome der ausgewählten Olefine 6 oder mehr beträgt. Wenn Olefine so gewählt werden, daß die Gesamtzahl der Kohlenstoffatome geringer als 6 ist, besitzt ein geformter Gegenstand, der unter Verwendung der erhaltenen Copolymermasse auf Olefinbasis erhalten wird, eine geringe Biegsamkeit.

Die α -Olefine mit 4 bis 20 Kohlenstoffatomen und Kombinationen davon schließen die für den Bestandteil (a) beschriebenen ein.

Der Bestandteil (a) ist vorzugsweise ein Copolymer auf Olefinbasis, erhalten durch Copolymerisation eines cyclischen Olefins und zwei oder mehrerer Olefine, wobei die Olefine ausgewählt sind aus Ethylen, Propylen und α -Olefinen mit 4 bis 20 Kohlenstoffatomen und die Gesamtzahl der Kohlenstoffatome der ausgewählten Olefine 6 oder mehr beträgt. Hier sind die vorstehend beschriebenen "zwei oder mehreren Olefine" und das "cyclische Olefin" voneinander verschiedene Einheiten.

Die bevorzugten cyclischen Olefine schließen die für den Bestandteil (a) beschriebenen ein.

Der Gehalt des cyclischen Olefins im Bestandteil (a) beträgt vorzugsweise etwa 0.01 bis 20 mol.-%, stärker bevorzugt etwa 0.05 bis 15 mol.-%, noch stärker bevorzugt etwa 0.1 bis 10 mol.-%, insbesondere bevorzugt etwa 0.15 bis 5 mol.-%. Wenn der Gehalt des cyclischen Olefins zu gering ist, kann ein geformter Gegenstand, der unter Verwendung der erhaltenen Copolymermasse auf Olefinbasis erhalten wird, eine schlechte Hitzebeständigkeit aufweisen, ähnlich kann, wenn der Gehalt des cyclischen Olefins zu hoch ist, das Verhältnis zwischen mechanischer Festigkeit und Biegsamkeit eines geformten Gegenstandes, der unter Verwendung der erhaltenen Copolymermasse auf Olefinbasis erhalten wird, unausgewogen sein.

Als Olefin im Bestandteil (a) können Propylen oder Ethylen und Propylen darin enthalten sein.

Der Gehalt an Ethylen als Olefin im Bestandteil (a) beträgt vorzugsweise etwa 90 mol.-% oder weniger, stärker bevorzugt etwa 80 mol.-% oder weniger, noch stärker bevorzugt etwa 70 mol.-% oder weniger, insbesondere bevorzugt etwa 60 mol.-% oder weniger und am stärksten bevorzugt etwa 50 mol.-% oder weniger, um eine Verbesserung der Biegsamkeit der Copolymermasse auf Olefinbasis zu bewirken. Wenn der Gehalt nicht innerhalb des vorstehend beschriebenen Bereichs liegt, kann das Copolymer auf Olefinbasis einen von einer Methylenkette abgeleiteten Kristall enthalten und ein unter Verwendung der erhaltenen Copolymermasse auf Olefinbasis erhaltener geformter Gegenstand kann eine schlechte Biegsamkeit besitzen.

Andererseits beträgt, wenn Niedertemperaturbeständigkeit insbesondere erforderlich ist, der Gehalt an Propylen im Bestandteil (a) vorzugsweise etwa 90 mol.-% oder weniger, stärker bevorzugt etwa 80 mol.-% oder weniger, noch stärker bevorzugt etwa 70 mol.-% oder weniger, insbesondere bevorzugt etwa 60 mol.-% oder weniger und am stärksten bevorzugt etwa 50 mol.-% oder weniger. Wenn der Gehalt nicht innerhalb des vorstehend beschriebenen Bereichs liegt, kann ein unter Verwendung der erhaltenen Copolymermasse auf Olefinbasis erhaltener geformter Gegenstand eine schlechte Schlagfestigkeit bei niedrigeren Temperaturen aufweisen.

Vorzugsweise erfüllt der Bestandteil (a) die folgende Formel:

$$[y/(x+y)] \geq 0.2,$$

stärker bevorzugt die Formel:

$$[y/(x+y)] \geq 0.3,$$

noch stärker bevorzugt die Formel:

$$[y/(x+y)] \geq 0.4,$$

und insbesondere bevorzugt die Formel:

$$[y/(x+y)] \geq 0.5$$

(wobei x den Gehalt (mol.-%) von Ethylen im Bestandteil (a) darstellt und y den Gehalt (mol.-%) der α -Olefine mit 4 bis 20 Kohlenstoffatomen im Bestandteil (a) darstellt).

Wenn die vorstehend beschriebene Formel nicht erfüllt wird, kann ein unter Verwendung der erhaltenen Copolymermasse auf Olefinbasis erhaltener geformter Gegenstand eine geringe Biogsamkeit besitzen.

Der Bestandteil (a) weist eine Grenzviskosität $[\eta]$, gemessen unter Verwendung von Tetralin als Lösungsmittel bei einer Temperatur von 135°C, von vorzugsweise etwa 0.3 bis 10, stärker bevorzugt etwa 0.5 bis 7, noch stärker bevorzugt etwa 0.7 bis 5, auf. Wenn die Grenzviskosität zu gering ist, kann ein unter Verwendung der erhaltenen Copolymermasse auf Olefinbasis erhaltener geformter Gegenstand eine geringe Festigkeit aufweisen. Ähnlich kann, wenn die Grenzviskosität zu hoch ist, ein unter Verwendung der erhaltenen Copolymermasse auf Olefinbasis erhaltener geformter Gegenstand eine geringe Biogsamkeit besitzen. Das Verfahren zum Messen der Grenzviskosität $[\eta]$ ist das gleiche wie das für den Bestandteil (a) beschriebene.

Der Bestandteil (a) weist vorzugsweise eine Molekulargewichtsverteilung (M_w/M_n), gemessen mit Gelpermeationsschromatographie (GPC), von etwa 3 oder weniger auf. Wenn die Molekulargewichtsverteilung zu breit ist, kann, wenn das Copolymer als Modifikator verwendet wird, die erhaltene Copolymermasse auf Olefinbasis eine geringe Biogsamkeit aufweisen. Das Verfahren zum Messen der Molekulargewichtsverteilung ist das gleiche wie das für Bestandteil (a) beschriebene.

Vorzugsweise weist der Bestandteil (a) weder einen Peak von 1 J/g oder mehr, bezogen auf das Schmelzen eines Kristalls, noch einen Peak von 1 J/g oder mehr, bezogen auf die Kristallisation, bei Messen mit Differentialscanningkalorimetrie (DSC), auf. Wenn ein solcher Peak vorhanden ist, kann ein unter Verwendung der erhaltenen Copolymermasse auf Olefinbasis erhaltener geformter Gegenstand eine geringe Biogsamkeit aufweisen. Das Meßverfahren mit Differentialscanningkalorimetrie ist das gleiche wie das für Bestandteil (a) beschriebene.

Der Bestandteil (a) kann unter Verwendung eines bekannten Ziegler-Natta-Katalysators oder Katalysators auf Metallocenbasis hergestellt werden. Ein Katalysator auf Metallocenbasis wird bevorzugt verwendet, da ein Copolymer mit hohem Molekulargewicht, enger Molekulargewichtsverteilung und enger Zusammensetzungsverteilung erhalten wird. Als Katalysator auf Metallocenbasis können Komplexe eines Übergangsmetalls der Gruppe IVA bis Gruppe VIA des Periodensystems aufgeführt werden, die mindestens ein Cyclopentadienylgerüst enthalten. Als spezielles Beispiel des Katalysators auf Metallocenbasis können zum Beispiel die in JP-A-9-12635 und 9-151205 beschriebenen Katalysatoren auf Metallocenbasis aufgeführt werden, auf die hier vollständig Bezug genommen wird.

Inbesondere ist im Bestandteil (a) in der Copolymermasse auf Olefinbasis bevorzugt, daß die Konfiguration von Propylen und/oder der α -Olefinseitenkette mit 4 bis 20 Kohlenstoffatomen ataktische Struktur aufweist. Wenn sie keine ataktische Struktur aufweist, kann, wenn das Copolymer als Modifikator verwendet wird, die erhaltene Copolymermasse auf Olefinbasis eine geringe Biogsamkeit aufweisen. Um ataktische Stereoregularität im Copolymer bereitzustellen, können zwei oder mehrere Olefine, wobei die Olefine ausgewählt sind aus Ethylen, Propylen und α -Olefinen mit 4 bis 20 Kohlenstoffatomen und die Gesamtzahl der Kohlenstoffatome der ausgewählten Olefine 6 oder mehr beträgt, und ein cyclisches Olefin in Gegenwart eines Komplexes eines Übergangsmetalls der Gruppe IVA bis Gruppe VIA im Periodensystem, der mindestens ein Cyclopentadienylgerüst enthält und nichtstereospezifische Struktur aufweist, zur Herstellung des Copolymers copolymerisiert werden. Der Komplex eines Übergangsmetalls mit einer nichtstereospezifischen Struktur bedeutet einen Komplex, der weder Cs-Antipode noch Cn-Antipode umfaßt (n stellt eine ganze Zahl von 1 oder mehr dar).

Weiter kann der Bestandteil (a) durch Copolymerisation von zwei oder mehreren Olefinen, wobei die Olefine aus Ethylen, Propylen und α -Olefinen mit 4 bis 20 Kohlenstoffatomen ausgewählt sind und die Gesamtzahl der Kohlenstoffatome der ausgewählten Olefine 6 oder mehr beträgt, und eines cyclischen Olefins in Gegenwart eines Katalysators zur Olefinpolymerisation, bestehend aus Bestandteil (A), (B) und/oder (C), der für Bestandteil (a) beschrieben ist, hergestellt werden.

Spezielle Beispiele, verwendete Mengen und Verfahren zur Verwendung der Bestandteile (A), (B) und (C) schließen jene für den Bestandteil (a) beschriebenen ein.

Der Bestandteil (c-1) ist ein Blockcopolymer, umfassend einen Polymerblock, der eine vinylaromatische Verbindung umfaßt, und einen Polymerblock, der eine konjugierte Dienverbindung umfaßt.

Der Polymerblock, der eine vinylaromatische Verbindung umfaßt, ist ein Polymerblock, der eine vinylaromatische Verbindung als Hauptbestandteil enthält und z. B. eine konjugierte Dienverbindung und dgl. als anderen aufbauenden Bestandteil enthält. Beispiele der vinylaromatischen Verbindung schließen Styrol, α -Methylstyrol, p-Methylstyrol, Vinylxylol, Monochlorstyrol, Dichlorstyrol, Monobromstyrol, Dibromstyrol, Fluorstyrol, p-tert-Butylstyrol, Ethylstyrol, Vinylnaphthalin und dgl. ein. Diese werden allein oder in Kombinationen davon verwendet. Unter ihnen ist Styrol insbesondere bevorzugt. Der Gehalt an vinylaromatischer Verbindung im Polymerblock beträgt vorzugsweise etwa 60 bis 99 Gew.-%. Wenn der Gehalt zu gering ist, kann ein unter Verwendung der erhaltenen Copolymermasse auf Olefinbasis erhaltener geformter Gegenstand eine geringe mechanische Festigkeit besitzen. Ähnlich kann, wenn der Gehalt zu hoch ist, ein unter Verwendung der erhaltenen Copolymermasse auf Olefinbasis erhaltener geformter Gegenstand eine geringe Biogsamkeit aufweisen.

Der Polymerblock, der eine konjugierte Dienverbindung umfaßt, ist ein Polymerblock, der eine konjugierte Dienverbindung als Hauptbestandteil enthält und z. B. eine vinylaromatische Verbindung als anderen aufbauenden Bestandteil enthält. Beispiele der konjugierten Dienverbindung schließen 1,3-Butadien, Isopren, 2,3-Dimethyl-1,3-butadien, 2-Neopentyl-1,3-butadien, 2-Chlor-1,3-butadien, 2-Cyano-1,3-butadien, substituierte linear konjugierte Pentadiene und linear- und seitenketten-konjugierte Hexadiene ein. Diese werden allein oder in Kombination verwendet. Unter ihnen sind 1,3-Butadien und Isopren insbesondere bevorzugt. Der Gehalt an konjugierter Dienverbindung im Polymerblock beträgt vor-

zugsweise etwa 60 bis 99 Gew.-%. Wenn der Gehalt zu gering ist, kann ein unter Verwendung der erhaltenen Copolymermasse auf Olefinbasis erhaltener geformter Gegenstand eine geringe Biogsamkeit aufweisen. Ähnlich kann, wenn der Gehalt zu hoch ist, ein unter Verwendung der erhaltenen Copolymermasse auf Olefinbasis erhaltener geformter Gegenstand eine geringe mechanische Festigkeit besitzen.

Insbesondere wird das Blockcopolymer (c-1) durch die allgemeine Formel wiedergegeben: $(cHcS)_n$, $(cH-cS)_n-cH$, $(cH-cS)_n-X$ (wobei cH einen eine vinylaromatische Verbindung umfassenden Polymerblock darstellt, cS einen eine konjugierte Dienverbindung umfassenden Polymerblock darstellt, X eine restliche Gruppe eines Kupplungsmittels darstellt und n eine ganze Zahl von 1 oder mehr darstellt).

Im Blockcopolymer, umfassend einen Polymerblock, der eine vinylaromatische Verbindung umfaßt, und einen Polymerblock, der eine konjugierte Dienverbindung umfaßt, beträgt das Verhältnis (Polymerblock, der eine vinylaromatische Verbindung umfaßt)/(Polymerblock, der eine konjugierte Dienverbindung umfaßt) vorzugsweise etwa 2/98 bis 50/50. Wenn das Verhältnis zu gering ist, kann ein unter Verwendung der erhaltenen Copolymermasse auf Olefinbasis erhaltener geformter Gegenstand eine geringe Elastizität aufweisen und keine hohe Elastizität erreicht werden. Ähnlich kann, wenn das Verhältnis zu hoch ist, ein unter Verwendung der erhaltenen Copolymermasse auf Olefinbasis erhaltener geformter Gegenstand eine geringe Biogsamkeit besitzen.

Zum Erhalt des Blockcopolymer (c-1) kann zum Beispiel folgendes Verfahren vorteilhafterweise verwendet werden: ein Block cH oder ein Block cS wird zuerst unter Verwendung eines Polymerisationsinitiators, wie z. B. einer organischen Lithiumverbindung und dgl., in einem organischen Lösungsmittel polymerisiert, dann der Block cS oder der Block cH polymerisiert. Sowohl der Block cH als auch der Block cS können zuerst polymerisiert werden. Weiter kann ein $(cH-cS)_n$ -Blockcopolymer (n ist eine ganze Zahl von 1 oder mehr) auch durch Wiederholen des vorstehend beschriebenen Verfahrens erhalten werden.

Weiter kann ein $cH-cS-cH$ -Blockcopolymer durch Polymerisieren eines Blocks cH, dann Polymerisieren eines Blocks cS und weiter Polymerisieren des Blocks cH unter Verwendung eines Polymerisationsinitiators, wie z. B. einer organischen Lithiumverbindung und dgl., erhalten werden. Weiter kann ein $(cH-cS)_n-cH$ -Blockcopolymer (n ist eine ganze Zahl von 1 oder mehr) auch durch Wiederholen des vorstehend beschriebenen Verfahrens erhalten werden.

Weiter kann ein $(cH-cS)_n-X$ -Blockcopolymer (X ist eine restliche Gruppe eines Kupplungsmittels, n ist eine ganze Zahl von 1 oder mehr) auch durch Zugabe eines Kupplungsmittels zu dem so erhaltenen $(cH-cS)_n$ -Blockcopolymer erhalten werden.

Beispiele des Kupplungsmittels schließen Adipinsäurediethylester, Divinylbenzol, Tetrachlorsilan, Butyltrichlorsilan, Tetrachlorzinn, Butyltrichlorzinn, Diäthyldichlorsilan, Tetrachlorgermanium, 1,2-Dibromethan, 1,4-Chlormethylbenzol, Bis(trichlorsilyl)ethan, epoxidiertes Leinsaatöl, Tolyldiisocyanat, 1,2,4-Benzoltriisocyanat und dgl. ein.

Als Blockcopolymer, umfassend einen Polymerblock, der eine vinylaromatische Verbindung umfaßt, und einen Polymerblock, der eine konjugierte Dienverbindung (c-1) umfaßt, können entsprechende im Handel erhältliche Produkte ebenfalls verwendet werden.

Der Bestandteil (c-2) ist ein hydriertes Copolymer der Verbindung (c-1).

Zum Erhalt des Bestandteils (c-2) kann zum Beispiel der vorstehend beschriebene Bestandteil (c-1) in einem inerten Lösungsmittel gelöst und eine Hydrierung in Gegenwart eines Hydrierungskatalysators unter einem Druck von etwa 1 bis 100 kg/cm² Überdruck bei einer Temperatur von etwa 20 bis 150°C durchgeführt werden.

Das Wasserstoffadditionsverhältnis in der konjugierten Dienverbindung im vorstehend beschriebenen Bestandteil (c-1) wird durch Ändern der zugegebenen Menge eines Hydrierungskatalysators oder einer Hydrierungsverbindung, oder des Wasserstoffdrucks und der Reaktionszeit bei der Durchführung der Hydrierungsreaktion eingestellt.

Als Hydrierungscopolymer (c-2) des Bestandteils (c-1) können entsprechende im Handel erhältliche Produkte ebenfalls verwendet werden.

Der Bestandteil (c) in der vorliegenden Erfindung umfaßt den Bestandteil (c-1) und/oder den Bestandteil (c-2). Genauer können die Bestandteile (c-1) und (c-2) allein oder in Kombination verwendet werden.

Wenn von der Copolymermasse auf Olefinbasis, die die Bestandteile (a) und (c) umfaßt, verlangt wird, daß sie ausgezeichnete Biogsamkeit und mechanische Festigkeit aufweist, wird bevorzugt, daß eine Copolymermasse auf Olefinbasis etwa 1 bis 98 Gew.-% des Bestandteils (a), etwa 1 bis 98 Gew.-% des Bestandteils (b) und etwa 1 bis 98 Gew.-% des Bestandteils (c) umfaßt. Weiter wird bevorzugt, daß die Copolymermasse auf Olefinbasis etwa 5 bis 90 Gew.-% des Bestandteils (a), etwa 5 bis 90 Gew.-% des Bestandteils (b) und etwa 5 bis 90 Gew.-% des Bestandteils (c) umfaßt.

Als spezielles Beispiel des Bestandteils (b) können die für Bestandteil (b) beschriebenen, wie vorstehend angegeben, aufgeführt werden.

Wenn die Menge des Bestandteils (a) zu gering ist, kann ein unter Verwendung der erhaltenen Copolymermasse auf Olefinbasis erhaltener geformter Gegenstand eine geringe Witterungsbeständigkeit und Biogsamkeit aufweisen. Ähnlich kann, wenn die Menge des Bestandteils (a) zu hoch ist, ein unter Verwendung der erhaltenen Copolymermasse auf Olefinbasis erhaltener geformter Gegenstand eine schlechte mechanische Eigenschaft besitzen. Wenn die Menge des Bestandteils (b) zu gering ist, kann ein unter Verwendung der erhaltenen Copolymermasse auf Olefinbasis erhaltener geformter Gegenstand eine geringe mechanische Festigkeit aufweisen. Ähnlich kann, wenn die Menge des Bestandteils (b) zu hoch ist, ein unter Verwendung der erhaltenen Copolymermasse auf Olefinbasis erhaltener geformter Gegenstand eine geringe Biogsamkeit aufweisen. Wenn die Menge des Bestandteils (c) zu gering ist, besitzt ein unter Verwendung der erhaltenen Copolymermasse auf Olefinbasis erhaltener geformter Gegenstand eine geringe mechanische Festigkeit. Außerdem kann, wenn die Menge des Bestandteils (c) zu hoch ist, ein unter Verwendung der erhaltenen Copolymermasse auf Olefinbasis erhaltener geformter Gegenstand eine schlechte Witterungsbeständigkeit und Biogsamkeit aufweisen.

Zu der Copolymermasse auf Olefinbasis können Zusätze, wie ein Antioxidationsmittel, Antistatikmittel, Witterungsbeständigkeitsmittel, UV-Absorptionsmittel, Gleitmittel, Farbmittel, Dispergiermittel und dgl.; Farbmittel, wie Ruß; und andere kautschukartige Polymere oder thermoplastische Harze und dgl. geeigneterweise als zusätzliche Bestandteile zugegeben werden.

Die Copolymermasse auf Olefinbasis kann auch einer Vulkanisation, wie Schwefelvulkanisation, Peroxidvulkanisa-

tion, Metallionvulkanisation, Silanvulkanisation, Harzvulkanisation und dgl. mit einem herkömmlichen Verfahren unterzogen werden.

Zum Erhalt der Copolymermasse auf Olefinbasis können die vorstehend beschriebenen Bestandteile vorteilhafterweise unter Verwendung einer üblichen Knetvorrichtung, zum Beispiel einer Kautschukmühle, einem Brabender-Mischer, Banbury-Mischer, Knetwerk, Doppelschneckenextruder und dgl., geknetet werden. Als Knetvorrichtung kann jede Apparatur des geschlossenen Typs oder offenen Typs verwendet werden, und eine Apparatur des geschlossenen Typs, die in Verbindung mit einem Inertgas verwendet werden kann, ist bevorzugt. Die Knettemperatur ist eine Temperatur, bei der alle gemischten aufbauenden Bestandteile geschmolzen sind, und beträgt üblicherweise etwa 160 bis 250°C, vorzugsweise etwa 180 bis 240°C. Die Knetdauer kann nicht allgemein festgelegt werden, da sie von der Art und Menge der gemischten aufbauenden Bestandteile und der Art der Knetvorrichtung abhängt. Wenn eine Knetvorrichtung, wie ein Knetwerk, Banbury-Mischer und dgl., verwendet wird, beträgt die Knetdauer etwa 3 bis 10 Minuten. Bei dem Knetverfahren können die aufbauenden Bestandteile auf einmal geknetet werden oder es kann ein mehrfach aufgeteiltes Knetverfahren verwendet werden, bei dem, nachdem ein Teil der aufbauenden Bestandteile geknetet ist, die restlichen aufbauenden Bestandteile zugegeben werden und das Kneten der aufbauenden Bestandteile fortgesetzt wird.

Die Copolymermasse auf Olefinbasis kann auf verschiedene Formverfahren, wie ein Spritzformverfahren, Plattenextrusionsformverfahren, Vakuumformverfahren, Hohlformverfahren, Preßformverfahren, Extrusionsformverfahren, Formverfahren in einer Gußform und dgl. angewandt werden, wobei verschiedene geformte Gegenstände erhalten werden.

Die Erfindung betrifft auch eine Copolymermasse auf Olefinbasis, die (a) ein Copolymer auf Olefinbasis, erhalten durch Copolymerisation von zwei oder mehreren Olefinen, wobei die Olefine ausgewählt sind aus Ethylen, Propylen und α -Olefinen mit 4 bis 20 Kohlenstoffatomen und die Gesamtzahl der Kohlenstoffatome der ausgewählten Olefine 6 oder mehr beträgt,

und den Bestandteil (d) umfaßt, der den Bestandteil (b) und (d-1) einen Isobutylen-Isopren-Copolymerkautschuk und/oder halogenierten Isobutylen-Isopren-Copolymerkautschuk umfaßt.

Der Bestandteil (a) ist ein Copolymer auf Olefinbasis, erhalten durch Copolymerisation von zwei oder mehreren Olefinen, wobei die Olefine ausgewählt sind aus Ethylen, Propylen und α -Olefinen mit 4 bis 20 Kohlenstoffatomen und die Gesamtzahl der Kohlenstoffatome der ausgewählten Olefine 6 oder mehr beträgt.

Es ist erforderlich, daß die Gesamtzahl der Kohlenstoffatome der ausgewählten Olefine 6 oder mehr beträgt. Wenn Olefine so gewählt werden, daß die Gesamtzahl der Kohlenstoffatome geringer als 6 ist, weist ein geformter Gegenstand, der unter Verwendung der erhaltenen Copolymermasse auf Olefinbasis erhalten wird, eine geringe Biegsamkeit auf.

Die α -Olefine mit 4 bis 20 Kohlenstoffatomen und Kombinationen davon schließen die für den Bestandteil (a) beschriebenen ein.

Der Bestandteil (a) ist vorzugsweise ein Copolymer auf Olefinbasis, erhalten durch Copolymerisation eines cyclischen Olefins und zwei oder mehrerer Olefine, wobei die Olefine ausgewählt sind aus Ethylen, Propylen und α -Olefinen mit 4 bis 20 Kohlenstoffatomen und die Gesamtzahl der Kohlenstoffatome der ausgewählten Olefine 6 oder mehr beträgt, wobei die vorstehend beschriebenen "zwei oder mehreren Olefine" und das "cyclische Olefin" voneinander verschiedene Einheiten sind.

Die bevorzugten cyclischen Olefine schließen die für den Bestandteil (a) beschriebenen ein.

Der Gehalt des cyclischen Olefins im Bestandteil (a) beträgt vorzugsweise etwa 0.01 bis 20 mol.-%, stärker bevorzugt etwa 0.05 bis 15 mol.-%, noch stärker bevorzugt etwa 0.1 bis 10 mol.-%, insbesondere bevorzugt etwa 0.15 bis 5 mol.-%. Wenn der Gehalt des cyclischen Olefins zu gering ist, kann ein geformter Gegenstand, der unter Verwendung der erhaltenen Copolymermasse auf Olefinbasis erhalten wird, eine geringe Hitzebeständigkeit aufweisen, ähnlich kann, wenn der Gehalt des cyclischen Olefins zu hoch ist, das Verhältnis zwischen mechanischer Festigkeit und Biegsamkeit eines geformten Gegenstandes, der unter Verwendung der erhaltenen Copolymermasse auf Olefinbasis erhalten wird, unausgewogen sein.

Als Olefin im Bestandteil (a) können Propylen oder Ethylen und Propylen darin enthalten sein.

Der Gehalt an Ethylen als Olefin im Bestandteil (a) beträgt vorzugsweise etwa 90 mol.-% oder weniger, stärker bevorzugt etwa 80 mol.-% oder weniger, noch stärker bevorzugt etwa 70 mol.-% oder weniger, insbesondere bevorzugt etwa 60 mol.-% oder weniger und am stärksten bevorzugt etwa 50 mol.-% oder weniger, um eine Verbesserung der Biegsamkeit der Copolymermasse auf Olefinbasis zu bewirken. Wenn der Gehalt nicht innerhalb des vorstehend beschriebenen Bereichs liegt, kann das Copolymer auf Olefinbasis einen von einer Methylenkette abgeleiteten Kristall enthalten, und ein unter Verwendung der erhaltenen Copolymermasse auf Olefinbasis erhaltener geformter Gegenstand kann eine geringe Biegsamkeit aufweisen.

Ähnlich beträgt, wenn Niedertemperaturbeständigkeit insbesondere erforderlich ist, der Gehalt an Propylen im Bestandteil (a) vorzugsweise etwa 90 mol.-% oder weniger, stärker bevorzugt etwa 80 mol.-% oder weniger, noch stärker bevorzugt etwa 70 mol.-% oder weniger, insbesondere bevorzugt etwa 60 mol.-% oder weniger und am stärksten bevorzugt etwa 50 mol.-% oder weniger. Wenn der Gehalt nicht innerhalb des vorstehend beschriebenen Bereichs liegt, kann ein unter Verwendung der erhaltenen Copolymermasse auf Olefinbasis erhaltener geformter Gegenstand eine geringe Schlagfestigkeit bei niedrigeren Temperaturen besitzen.

Vorzugsweise erfüllt der Bestandteil (a) die folgende Formel:

$$[y/(x+y)] \geq 0.2,$$

stärker bevorzugt die Formel:

$$[y/(x+y)] \geq 0.3,$$

noch stärker bevorzugt die Formel:

$$[y/(x+y)] \geq 0.4,$$

und insbesondere bevorzugt die Formel:

$$[y/(x+y)] \geq 0.5$$

(wobei x den Gehalt (mol.-%) von Ethylen im Bestandteil (a) darstellt und y den Gehalt (mol.-%) der α -Olefine mit 4 bis 20 Kohlenstoffatomen im Bestandteil (a) darstellt).

Wenn die vorstehend beschriebene Formel nicht erfüllt wird, kann ein unter Verwendung der erhaltenen Copolymermasse auf Olefinbasis erhaltener geformter Gegenstand eine geringe Biegsamkeit aufweisen.

Der Bestandteil (a) weist eine Grenzviskosität $[\eta]$, gemessen unter Verwendung von Tetralin als Lösungsmittel bei einer Temperatur von 135°C, von, vorzugsweise etwa 0.3 bis 10, stärker bevorzugt etwa 0.5 bis 7, noch stärker bevorzugt etwa 0.7 bis 5, auf. Wenn die Grenzviskosität zu gering ist, kann ein unter Verwendung der erhaltenen Copolymermasse auf Olefinbasis erhaltener geformter Gegenstand eine geringe mechanische Festigkeit aufweisen. Ähnlich kann, wenn die Grenzviskosität zu hoch ist, ein unter Verwendung der erhaltenen Copolymermasse auf Olefinbasis erhaltener geformter Gegenstand eine geringe Biegsamkeit aufweisen. Das Verfahren zum Messen der Grenzviskosität $[\eta]$ ist das gleiche wie das für den Bestandteil (a) beschriebene.

Der Bestandteil (a) weist vorzugsweise eine Molekulargewichtsverteilung (M_w/M_n), gemessen mit Gelpermeationsschromatographie (GPC), von etwa 3 oder weniger auf. Wenn die Molekulargewichtsverteilung zu breit ist, kann, wenn das Copolymer als Modifikator verwendet wird, die erhaltene Copolymermasse auf Olefinbasis eine geringe Biegsamkeit aufweisen. Das Verfahren zum Messen der Molekulargewichtsverteilung ist das gleiche wie das für Bestandteil (a) beschriebene.

Vorzugsweise weist der Bestandteil (a) weder einen Peak von 1 J/g oder mehr, bezogen auf das Schmelzen eines Kristalls, noch einen Peak von 1 J/g oder mehr, bezogen auf die Kristallisation, bei Messen mit Differentialscanningkalorimetrie (DSC), auf. Wenn ein solcher Peak vorhanden ist, kann ein unter Verwendung der erhaltenen Copolymermasse auf Olefinbasis erhaltener geformter Gegenstand schlecht in der Biegsamkeit sein. Das Meßverfahren mit Differentialscanningkalorimetrie ist das gleiche wie das für Bestandteil (a) beschriebene.

Der Bestandteil (a) kann unter Verwendung eines bekannten Ziegler-Natta-Katalysators oder Katalysators auf Metallocenbasis hergestellt werden. Ein Katalysator auf Metallocenbasis wird bevorzugt verwendet, da ein Copolymer mit hohem Molekulargewicht, enger Molekulargewichtsverteilung und enger Zusammensetzungsverteilung erhalten wird. Als Katalysator auf Metallocenbasis können Komplexe eines Übergangsmetalls der Gruppe IVA bis Gruppe VIA des Periodensystems aufgeführt werden, die mindestens ein Cyclopentadienylgerüst enthalten. Als spezielles Beispiel des Katalysators auf Metallocenbasis können zum Beispiel die in JP-A-9-12635 und 9-151205 beschriebenen Katalysatoren auf Metallocenbasis aufgeführt werden, auf die hier vollständig Bezug genommen wird.

Inbesondere ist im Bestandteil (a) bevorzugt, daß die Konfiguration von Propylen und/oder der α -Olefinseitenkette mit 4 bis 20 Kohlenstoffatomen ataktische Struktur aufweist. Wenn sie keine ataktische Struktur aufweist, kann, wenn das Copolymer als Modifikator verwendet wird, die erhaltene Copolymermasse auf Olefinbasis eine geringe Biegsamkeit aufweisen. Um ataktische Stereoregularität im Copolymer bereitzustellen, können zwei oder mehrere Olefine, wobei die Olefine ausgewählt sind aus Ethylen, Propylen und α -Olefinen mit 4 bis 20 Kohlenstoffatomen und die Gesamtzahl der Kohlenstoffatome der ausgewählten Olefine 6 oder mehr beträgt, und ein cyclisches Olefin in Gegenwart eines Komplexes eines Übergangsmetalls der Gruppe IVA bis Gruppe VIA im Periodensystem, der mindestens ein Cyclopentadienylgerüst enthält und nichtstereospezifische Struktur aufweist, zur Herstellung des Copolymers copolymerisiert werden. Der Komplex eines Übergangsmetalls mit einer nichtstereospezifischen Struktur bedeutet einen Komplex, der weder Cs-Antipode noch Cn-Antipode umfaßt (n stellt eine ganze Zahl von 1 oder mehr dar).

Weiter kann der Bestandteil (a) optimal durch Copolymerisation von zwei oder mehreren Olefinen, wobei die Olefine aus Ethylen, Propylen und α -Olefinen mit 4 bis 20 Kohlenstoffatomen ausgewählt sind und die Gesamtzahl der Kohlenstoffatome der ausgewählten Olefine 6 oder mehr beträgt, und eines cyclischen Olefins in Gegenwart eines Katalysators zur Olefinpolymerisation, bestehend aus Bestandteil (A), (B) und/oder (C), der für Bestandteil (a) beschrieben ist, hergestellt werden.

Spezielle Beispiele, verwendete Mengen und Verfahren zur Verwendung der Bestandteile (A), (B) und (C) schließen jene für den Bestandteil (a) beschriebenen ein.

Als spezielles Beispiel des Bestandteils (b) können jene für den Bestandteil (b) beschriebenen, wie vorstehend angegeben, aufgeführt werden.

Der Bestandteil (d-1) ist ein Isobutylen-Isopren-Copolymerkautschuk und/oder halogenierter Isobutylen-Isopren-Copolymerkautschuk.

Der Isobutylen-Isopren-Copolymerkautschuk ist ein kautschukartiges Polymer, das Isobutylen und Isopren umfaßt und üblicherweise etwa 0.5 bis 15 mol.-%, vorzugsweise etwa 0.8 bis 5.0 mol.-% Isopren enthält. Wenn die Menge an Isopren zu gering ist, kann die erhaltene Copolymermasse auf Olefinbasis eine geringe Elastizitätsrückgewinnungseigenschaft aufweisen. Ähnlich kann, wenn die Menge an Isopren zu hoch ist, die erhaltene Copolymermasse auf Olefinbasis eine geringe Biegsamkeit besitzen.

Als Halogen in dem halogenierten Isobutylen-Isopren-Copolymerkautschuk werden Chlor und Brom aufgeführt. Der Gehalt an Halogen beträgt üblicherweise etwa 0.5 bis 4.0 Gew.-%. Wenn die Menge an Halogen zu gering ist, kann die erhaltene Copolymermasse auf Olefinbasis eine geringe mechanische Festigkeit aufweisen. Ähnlich kann, wenn die Menge an Halogen zu hoch ist, die erhaltene Copolymermasse auf Olefinbasis eine geringe Biegsamkeit aufweisen.

Als Bestandteil (d-1) können entsprechende im Handel erhältliche Produkte verwendet werden.

Wenn von der Copolymermasse auf Olefinbasis, die die Bestandteile (a) und (d) enthält, verlangt wird, daß sie ausgezeichnete Gasundurchlässigkeit, mechanische Festigkeit, Elastizitätsrückgewinnungseigenschaft, Biegsamkeit und

Fließfähigkeit aufweist, wird bevorzugt, daß eine Copolymermasse auf Olefinbasis etwa 1 bis 80 Gew.-% des Bestandteils (a), etwa 10 bis 89 Gew.-% des Bestandteils (b) und etwa 10 bis 89 Gew.-% des Bestandteils (d-1) umfaßt. Weiter wird bevorzugt, daß die Masse etwa 20 bis 60 Gew.-% des Bestandteils (a), etwa 20 bis 40 Gew.-% des Bestandteils (b) und etwa 30 bis 80 Gew.-% des Bestandteils (d-1) umfaßt.

Wenn die Menge des Bestandteils (a) zu gering ist, kann die erhaltene Copolymermasse auf Olefinbasis eine geringe Biogsamkeit aufweisen. Ähnlich kann, wenn die Menge des Bestandteils (a) zu hoch ist, die erhaltene Copolymermasse auf Olefinbasis eine geringe mechanische Festigkeit besitzen. Wenn die Menge des Bestandteils (b) zu gering ist, kann die erhaltene Copolymermasse auf Olefinbasis eine geringe mechanische Festigkeit aufweisen. Ähnlich kann, wenn die Menge des Bestandteils (b) zu hoch ist, die erhaltene Copolymermasse auf Olefinbasis eine geringe Biogsamkeit und Elastizitätsrückgewinnungseigenschaft besitzen. Wenn die Menge des Bestandteils (d-1) zu gering ist, kann die erhaltene Copolymermasse auf Olefinbasis eine geringe Gasundurchlässigkeit haben. Außerdem kann, wenn die Menge des Bestandteils (d-1) zu hoch ist, die erhaltene Copolymermasse auf Olefinbasis eine geringe mechanische Festigkeit aufweisen.

Zu der Copolymermasse auf Olefinbasis können Zusätze, wie ein Antioxidationsmittel, Antistatikmittel, Witterungsbeständigkeitsmittel, UV-Absorptionsmittel, Gleitmittel, Farbmittel, Dispergiermittel und dgl.; Farbmittel, wie Ruß; und andere kautschukartige Polymere oder thermoplastische Harze und dgl. geeigneterweise als zusätzliche Bestandteile zugegeben werden.

Zum Erhalt der Copolymermasse auf Olefinbasis können die vorstehend beschriebenen Bestandteile vorteilhafterweise unter Verwendung einer üblichen Knetvorrichtung, zum Beispiel einer Kautschukmühle, einem Brabender-Mischer, Banbury-Mischer, Knetwerk, Doppelschneckenextruder und dgl., geknetet werden. Als Knetvorrichtung kann jede Apparatur des geschlossenen Typs und offenen Typs verwendet werden, und eine Apparatur des geschlossenen Typs, die in Verbindung mit einem Inertgas verwendet werden kann, ist bevorzugt. Die Knettemperatur ist eine Temperatur, bei der alle gemischten aufbauenden Bestandteile geschmolzen sind, und beträgt üblicherweise etwa 160 bis 250°C, vorzugsweise etwa 180 bis 240°C. Die Knetdauer kann nicht allgemein festgelegt werden, da sie von der Art und Menge der gemischten aufbauenden Bestandteile und der Art der Knetvorrichtung abhängt. Wenn eine Knetvorrichtung, wie ein Knetwerk, Banbury-Mischer und dgl., verwendet wird, beträgt die Knetdauer etwa 3 bis 10 Minuten. Bei dem Knetverfahren können die aufbauenden Bestandteile auf einmal geknetet werden, oder es kann ein mehrfach aufgeteiltes Knetverfahren verwendet werden, bei dem, nachdem ein Teil der aufbauenden Bestandteile geknetet ist, die restlichen aufbauenden Bestandteile zugegeben werden und das Kneten der aufbauenden Bestandteile fortgesetzt wird.

Zum Erhalt der Copolymermasse auf Olefinbasis können die vorstehend beschriebenen Bestandteile (a), (b) und (d-1) dynamisch in Gegenwart eines Vernetzungsmittels vulkanisiert werden.

Als Vernetzungsmittel können die üblicherweise zur Vulkanisation von Isobutylen-Isopren-Copolymerkautschuk verwendeten verwendet werden, und können zum Beispiel Schwefel, Phenolharze, Metalloxide, Metallhydroxide, Metallchloride, p-Chinondioxim oder Vernetzungsmittel auf Bismaleinimidbasis und dgl. aufgeführt werden. Unter ihnen sind Vernetzungsmittel auf Phenolharzbasis, p-Chinondioximderivate bevorzugt, und wenn der Bestandteil (d-1) ein halogener Isobutylen-Isopren-Kautschuk ist, sind Metalloxide oder Metallhydroxide bevorzugt.

Das Vernetzungsmittel auf Phenolbasis schließt die für die Copolymermassen auf Olefinbasis mit ausgezeichneter mechanischer Festigkeit, Elastizitätsrückgewinnungseigenschaft und Biogsamkeit ein, die die Bestandteile (a) und (b) umfassen, beschriebenen Substanzen ein.

Als p-Chinondioximderivat werden p-Benzochinondioxid oder p-Dibenzoylchinondiamid und dgl. verwendet. Das Vernetzungsmittel kann allein verwendet werden, und zum Einstellen der Vernetzungsgeschwindigkeit kann ein Vernetzungsbeschleuniger auch zusammen damit verwendet werden. Als Vernetzungsbeschleuniger können Oxidationsmittel, wie Mennige, Dibenzthiazoylsulfid und dgl., verwendet werden. Weiter kann ein Metalloxid, wie z. B. Zinkoxid und dgl., und Stearinsäure ebenfalls zusammen als Dispergiermittel verwendet werden.

Als Metalloxid werden Zinkoxid, Magnesiumoxid, Bleioxid, Calciumoxid und dgl. verwendet, und Zinkoxid und Magnesiumoxid sind bevorzugt. Das Vernetzungsmittel kann allein verwendet werden, und zum Einstellen der Vernetzungsgeschwindigkeit kann auch ein Vernetzungsbeschleuniger zusammen damit verwendet werden. Als Vernetzungsbeschleuniger können 2,6-Di-tert-butyl-p-cresol, N,N-Diethylthioharnstoff, Di-o-tolylguanidin, Dipentamethylthiuram-tetrasulfid, Ethylentrithiocarbonat, 2-Mercaptobenzthiazol, Benzthiazoldisulfid, N-Phenyl-β-naphthylamin, Tetramethylthiuramdisulfid, Zinkdiethyldithiocarbamat, Zinkdibutyldithiocarbamat, Zinkdimethyldithiocarbamat und dgl. verwendet werden.

Die Menge des verwendeten Vernetzungsmittels beträgt vorzugsweise etwa 0.5 bis 15 Gew.-Teile, stärker bevorzugt etwa 1 bis 10 Gew.-Teile, noch stärker bevorzugt etwa 2 bis 8 Gew.-Teile, bezogen auf 100 Gew.-Teile des Isobutylen-Isopren-Copolymerkautschuks. Wenn die Menge des Vernetzungsmittels zu gering ist, kann die erhaltene vernetzte Copolymermasse auf Olefinbasis eine geringe Elastizitätsrückgewinnungseigenschaft aufweisen, ähnlich kann, wenn die Menge des Vernetzungsmittels zu hoch ist, die erhaltene Copolymermasse auf Olefinbasis eine geringe Biogsamkeit besitzen.

Zum Erhalt der Copolymermasse auf Olefinbasis kann folgender Bestandteil (n) in einem Gemisch zusätzlich zu den vorstehend beschriebenen Bestandteilen (a), (b) und (d-1) enthalten sein und das erhaltene Gemisch dynamisch in Gegenwart eines Vernetzungsmittels vulkanisiert werden.

(n): ein Weichmacher auf Mineralölbasis

Spezielle Beispiele des Bestandteils (n) schließen die für den Bestandteil (n) in der Ausführungsform der vorliegenden Erfindung, die die Bestandteile (a) und (b) umfaßt, beschriebenen Substanzen ein.

Die verwendete Menge des Bestandteils (n) beträgt etwa 1 bis 200 Gew.-Teile, vorzugsweise etwa 2 bis 100 Gew.-Teile, bezogen auf 100 Gew.-Teile der Gesamtmenge der Bestandteile (a), (b) und (d-1). Wenn die Menge des Bestandteils (n) zu gering ist, kann die erhaltene vernetzte Copolymermasse auf Olefinbasis eine geringe Biogsamkeit aufweisen,

ähnlich kann, wenn die Menge des Bestandteils (n) zu hoch ist, die erhaltene vernetzte Copolymermasse auf Olefinbasis eine geringe mechanische Festigkeit besitzen.

Als Verfahren zur dynamischen Vulkanisation in Gegenwart eines Vernetzungsmittels der entscheidenden Bestandteile (a), (b) und (d-1), des Bestandteils (n), der falls erforderlich verwendet wird, und der zusätzlichen Bestandteile, die bei der vorliegenden Erfindung geeigneterweise verwendet werden, werden die folgenden Verfahren erwähnt. Herstellungsverfahren 1

1. Die Bestandteile (a), (b), (d-1) und (n) werden geknetet, bis alle Bestandteile gleichmäßig bei einer Temperatur (üblicherweise etwa 120 bis 200°C) gemischt sind, bei der der Bestandteil (b) geschmolzen ist.
2. Ein Vernetzungsmittel und gegebenenfalls ein Vernetzungsbeschleuniger werden zugegeben und das Gemisch auf eine Temperatur, bei der eine Vernetzungsreaktion auftritt, eingestellt oder erhitzt, und eine dynamische thermische Behandlung durchgeführt.

Die verschiedenen zusätzlichen Bestandteile und dgl. können zu jedem Zeitpunkt während der Verfahren 1 und 2 oder nach Beendigung des gesamten Verfahrens zugegeben werden.

Herstellungsverfahren 2

1. Die Bestandteile (a), (b), (d-1) und (n), das Vernetzungsmittel und gegebenenfalls ein Vernetzungsbeschleuniger werden geknetet, bis alle Bestandteile gleichmäßig bei einer Temperatur gemischt sind, bei der der Bestandteil (b) geschmolzen ist und eine Vernetzungsreaktion nicht auftritt (üblicherweise 120 bis 170°C).
2. Das Gemisch wird auf eine Temperatur eingestellt oder erhitzt, bei der eine Vernetzungsreaktion auftritt, und eine dynamische thermische Behandlung durchgeführt.

Verschiedene zusätzliche Bestandteile und dgl. können zu jedem Zeitpunkt während der Verfahren 1 und 2 oder nach Beendigung des gesamten Verfahrens zugegeben werden.

Obwohl die Herstellungsverfahren 1 und 2 in getrennte Stadien aufgeteilt werden, besteht kein Bedarf, eine Probe nach Beendigung jedes Stadiums herauszunehmen, da die getrennten Stadien kontinuierlich durchgeführt werden können. Weiter kann auch ein mehrfach aufgeteiltes Knetverfahren verwendet werden, bei dem ein Teil der aufbauenden Bestandteile geknetet wird, dann die restlichen aufbauenden Bestandteile zugegeben werden und das Kneten fortgesetzt wird.

Als Verfahren zur Herstellung der vernetzenden Copolymermasse auf Olefinbasis ist sowohl das Herstellungsverfahren 1 als auch Herstellungsverfahren 2 bevorzugt. Als Apparatur zur Herstellung der vernetzten Copolymermasse auf Olefinbasis kann eine Knetvorrichtung des geschlossenen Typs, wie eine Walzenmühle, ein Banbury-Mischer, Knetwerk und dgl., oder ein Einschneckenextruder, Doppelschneckenextruder und dgl., die üblicherweise bei Kautschuk und in der Harzindustrie angewandt werden, verwendet werden, und sie sind nicht besonders auf das vorstehend beschriebene Herstellungsverfahren beschränkt.

Die Copolymermasse auf Olefinbasis und eine vernetzte Copolymermasse auf Olefinbasis mit ausgezeichneter Gasundurchlässigkeit, mechanischer Festigkeit, Elastizitätsrückgewinnungseigenschaft, Biugsamkeit und Fließfähigkeit gemäß der vorliegenden Erfindung kann für Kraftfahrzeuginnen- und -außen-ausstattung, Teile, wie z. B. für ein Gehäuse und dgl. von schwach elektrischen Teilen, Industrieteile, wasserdichte Teile und dgl. verwendet werden, bei denen herkömmlich vulkanisierter Kautschuk und Harze auf Basis von weichem Vinylchlorid verwendet wurden.

Die Erfindung betrifft auch eine Copolymermasse auf Olefinbasis, umfassend (a) ein Copolymer auf Olefinbasis, erhalten durch Copolymerisation von zwei oder mehreren Olefinen, wobei die Olefine ausgewählt sind aus Ethylen, Propylen und α -Olefinen mit 4 bis 20 Kohlenstoffatomen und die Gesamtzahl der Kohlenstoffatome der ausgewählten Olefine 6 oder mehr beträgt, und den Bestandteil (e), der den Bestandteil (b) und (e-1) ein Harz zum Klebrigmachen umfaßt.

Der Bestandteil (a) ist ein Copolymer auf Olefinbasis erhalten durch Copolymerisation von zwei oder mehreren Olefinen, wobei die Olefine ausgewählt sind aus Ethylen, Propylen und α -Olefinen mit 4 bis 20 Kohlenstoffatomen und die Gesamtzahl der Kohlenstoffatome der ausgewählten Olefine 6 oder mehr beträgt.

Es ist erforderlich, daß die Gesamtzahl der Kohlenstoffatome der ausgewählten Olefine 6 oder mehr beträgt. Wenn Olefine so gewählt werden, daß die Gesamtzahl der Kohlenstoffatome geringer als 6 ist, weist ein geformter Gegenstand, der unter Verwendung der erhaltenen Copolymermasse auf Olefinbasis erhalten wird, eine geringe Biugsamkeit auf.

Die α -Olefine mit 4 bis 20 Kohlenstoffatomen und Kombinationen davon schließen die für den Bestandteil (a) beschriebenen ein.

Der Bestandteil (a) ist vorzugsweise ein Copolymer auf Olefinbasis, erhalten durch Copolymerisation eines cyclischen Olefins und zwei oder mehreren Olefine, wobei die Olefine ausgewählt sind aus Ethylen, Propylen und α -Olefinen mit 4 bis 20 Kohlenstoffatomen und die Gesamtzahl der Kohlenstoffatome der ausgewählten Olefine 6 oder mehr beträgt und hier die vorstehend beschriebenen "zwei oder mehreren Olefine" und das "cyclische Olefin" voneinander verschiedene Einheiten sind.

Die bevorzugten cyclischen Olefine schließen die für den Bestandteil (a) beschriebenen ein.

Der Gehalt des cyclischen Olefins im Bestandteil (a) beträgt vorzugsweise etwa 0.01 bis 20 mol.-%, stärker bevorzugt etwa 0.05 bis 15 mol.-%, noch stärker bevorzugt etwa 0.1 bis 10 mol.-% und insbesondere bevorzugt etwa 0.15 bis 5 mol.-%. Wenn der Gehalt des cyclischen Olefins zu gering ist, kann ein geformter Gegenstand, der unter Verwendung der erhaltenen Copolymermasse auf Olefinbasis erhalten wird, eine geringe Hitzebeständigkeit aufweisen, ähnlich kann, wenn der Gehalt des cyclischen Olefins zu hoch ist, ein geformter Gegenstand, der unter Verwendung der erhaltenen Copolymermasse auf Olefinbasis erhalten wird, eine geringe Biugsamkeit besitzen.

Als Olefin im Bestandteil (a) können Propylen oder Ethylen und Propylen darin enthalten sein.

Der Gehalt an Ethylen als Olefin im Bestandteil (a) beträgt vorzugsweise etwa 90 mol.-% oder weniger, stärker bevorzugt etwa 80 mol.-% oder weniger, noch stärker bevorzugt etwa 70 mol.-% oder weniger, insbesondere bevorzugt etwa 60 mol.-% oder weniger und am stärksten bevorzugt etwa 50 mol.-% oder weniger, um eine Verbesserung der Biegsamkeit und Transparenz der Copolymermasse auf Olefinbasis zu bewirken. Wenn der Gehalt nicht innerhalb des vorstehend beschriebenen Bereichs liegt, kann das Copolymer auf Olefinbasis einen von einer Methylenkette abgeleiteten Kristall enthalten, und ein unter Verwendung der erhaltenen Copolymermasse auf Olefinbasis erhaltener geformter Gegenstand kann eine geringe Biegsamkeit und Transparenz aufweisen.

Ähnlich beträgt, wenn Niedertemperaturbeständigkeit insbesondere erforderlich ist, der Gehalt an Propylen im Bestandteil (a) vorzugsweise etwa 90 mol.-% oder weniger, stärker bevorzugt etwa 80 mol.-% oder weniger, noch stärker bevorzugt etwa 70 mol.-% oder weniger, insbesondere bevorzugt etwa 60 mol.-% oder weniger und am stärksten bevorzugt etwa 50 mol.-% oder weniger. Wenn der Gehalt nicht innerhalb des vorstehend beschriebenen Bereichs liegt, kann ein unter Verwendung der erhaltenen Copolymermasse auf Olefinbasis erhaltener geformter Gegenstand eine geringe Schlagfestigkeit bei niedrigeren Temperaturen besitzen.

Vorzugsweise erfüllt der Bestandteil (a) die folgende Formel:

$$[y/(x+y)] \geq 0.2,$$

stärker bevorzugt die Formel:

$$[y/(x+y)] \geq 0.3,$$

noch stärker bevorzugt die Formel:

$$[y/(x+y)] \geq 0.4,$$

und insbesondere bevorzugt die Formel:

$$[y/(x+y)] \geq 0.5$$

(wobei x den Gehalt (mol.-%) von Ethylen im Bestandteil (a) darstellt und y den Gehalt (mol.-%) der α -Olefine mit 4 bis 20 Kohlenstoffatomen im Bestandteil (a) darstellt).

Wenn die vorstehend beschriebene Formel nicht erfüllt wird, kann ein unter Verwendung der erhaltenen Copolymermasse auf Olefinbasis erhaltener geformter Gegenstand eine geringe Biegsamkeit aufweisen.

Der Bestandteil (a) weist eine Grenzviskosität $[\eta]$, gemessen unter Verwendung von Tetralin als Lösungsmittel bei einer Temperatur von 135°C, von vorzugsweise etwa 0.3 bis 10 stärker bevorzugt etwa 0.5 bis 7 noch stärker bevorzugt etwa 0.7 bis 5, auf. Wenn die Grenzviskosität zu gering ist, kann ein unter Verwendung der erhaltenen Copolymermasse auf Olefinbasis erhaltener geformter Gegenstand eine geringe mechanische Festigkeit besitzen. Ähnlich kann, wenn die Grenzviskosität zu hoch ist, ein unter Verwendung der erhaltenen Copolymermasse auf Olefinbasis erhaltener geformter Gegenstand eine geringe Biegsamkeit aufweisen. Das Verfahren zum Messen der Grenzviskosität $[\eta]$ ist das gleiche wie das für den Bestandteil (a) beschriebene.

Der Bestandteil (a) weist vorzugsweise eine Molekulargewichtsverteilung (M_w/M_n), gemessen mit Gelpermeationsschromatographie (GPC), von etwa 3 oder weniger auf. Wenn die Molekulargewichtsverteilung zu breit ist, kann, wenn das Copolymer als Modifikator verwendet wird, die erhaltene Copolymermasse auf Olefinbasis eine geringe Biegsamkeit aufweisen. Das Verfahren zum Messen der Molekulargewichtsverteilung ist das gleiche wie das für Bestandteil (a) beschriebene.

Vorzugsweise weist der Bestandteil (a) weder einen Peak von 1 J/g oder mehr, bezogen auf das Schmelzen eines Kristalls, noch einen Peak von 1 J/g oder mehr, bezogen auf die Kristallisation, bei Messen mit Differentialscanningkalorimetrie (DSC), auf. Wenn ein solcher Peak vorhanden ist, kann ein unter Verwendung der erhaltenen Copolymermasse auf Olefinbasis erhaltener geformter Gegenstand eine geringe Biegsamkeit aufweisen. Das Meßverfahren mit Differentialscanningkalorimetrie ist das gleiche wie das für Bestandteil (a) beschriebene.

Der Bestandteil (a) kann unter Verwendung eines bekannten Ziegler-Natta-Katalysators oder Katalysators auf Metallocenbasis hergestellt werden. Ein Katalysator auf Metallocenbasis wird bevorzugt verwendet, da ein Copolymer mit hohem Molekulargewicht, enger Molekulargewichtsverteilung und enger Zusammensetzungsverteilung erhalten wird. Als Katalysator auf Metallocenbasis können Komplexe eines Übergangsmetalls der Gruppe IVA bis Gruppe VIA des Periodensystems aufgeführt werden, die mindestens ein Cyclopentadienylgerüst enthalten. Als spezielles Beispiel des Katalysators auf Metallocenbasis können zum Beispiel die in JP-A-9-12635 und 9-151205 beschriebenen Katalysatoren auf Metallocenbasis aufgeführt werden, auf die hier vollständig Bezug genommen wird.

Insbesondere ist im Bestandteil (a) bevorzugt, daß die Konfiguration von Propylen und/oder der α -Olefinseitenkette mit 4 bis 20 Kohlenstoffatomen ataktische Struktur aufweist. Wenn sie keine ataktische Struktur aufweist, kann, wenn das Copolymer als Modifikator verwendet wird, die erhaltene Copolymermasse auf Olefinbasis eine geringe Transparenz und Biegsamkeit aufweisen. Um ataktische Stereoregularität im Copolymer bereitzustellen, können zwei oder mehrere Olefine, wobei die Olefine ausgewählt sind aus Ethylen, Propylen und α -Olefinen mit 4 bis 20 Kohlenstoffatomen und die Gesamtzahl der Kohlenstoffatome der ausgewählten Olefine 6 oder mehr beträgt, und ein cyclisches Olefin in Gegenwart eines Komplexes eines Übergangsmetalls der Gruppe IVA bis Gruppe VIA im Periodensystem, der mindestens ein Cyclopentadienylgerüst enthält und nichtstereospezifische Struktur aufweist, zur Herstellung des Copolymers copolymerisiert werden. Der Komplex eines Übergangsmetalls mit einer nichtstereospezifischen Struktur bedeutet einen Komplex, der weder Cs-Antipode noch Cn-Antipode umfaßt (n stellt eine ganze Zahl von 1 oder mehr dar).

Weiter kann der Bestandteil (a) optimal durch Copolymerisation von zwei oder mehreren Olefinen, wobei die Olefine

aus Ethylen, Propylen und α -Olefinen mit 4 bis 20 Kohlenstoffatomen ausgewählt sind und die Gesamtzahl der Kohlenstoffatome der ausgewählten Olefine 6 oder mehr beträgt, und eines cyclischen Olefins in Gegenwart eines Katalysators zur Olefinpolymerisation, bestehend aus Bestandteil (A), (B) und/oder (C), der für Bestandteil (a) beschrieben ist, hergestellt werden.

5 Spezielle Beispiele, verwendete Mengen und Verfahren zur Verwendung der Bestandteile (A), (B) und (C) schließen jene für den Bestandteil (a) beschriebenen ein.

Als spezielles Beispiel des Bestandteils (b) können die für den Bestandteil (b) beschriebenen wie vorstehend angegeben aufgeführt werden.

Der Bestandteil (e-1) ist ein Harz zum Klebrigmachen.

10 Als spezielle Beispiele des Bestandteils (e-1) können mindestens ein Harz, ausgewählt aus einem Harz auf Rosinbasis, Harz auf Polyterpenbasis, synthetischem Erdölharz, Harz auf Cumaronbasis, Harz auf Phenolbasis, Harz auf Xylolbasis, Harz auf Styrolbasis, Harz auf Isoprenbasis und dgl., aufgefahrt werden.

Als bei der vorliegenden Erfindung verwendetes Harz auf Rosinbasis werden natürliche Rosine, Polymerisationsrosine, teilweise und vollständig hydrierte Rosine, veresterte Verbindungen, wie Glycerinester, Pentaerythritester, Ethylenglycolester, Methylester dieser Rosine und dgl., weiter Rosinderivate, erhalten durch Disproportionierung, Fumarierung, Limierung und geeignete Kombinationen davon, ebenfalls bei der vorliegenden Erfindung aufgeführt.

Als Polyterpenharz werden Homopolymere oder Copolymere von cyclischen Terpenen, wie α -Pinen, β -Pinen, Dipenten und dgl., und Harze auf Terpen-Phenol-Basis, wie α -Pinen-Phenol-Harz, Dipenten-Phenol-Harz, Terpen-Bisphenolharz und dgl., die Copolymere der vorstehend beschriebenen Terpene mit Verbindungen auf Phenolbasis (wie Phenol, Bisphenol und dgl.) sind, weiter aromatisch modifizierte Terpenharze, die Copolymere der vorstehend beschriebenen Terpene mit aromatischen Monomeren sind, ebenfalls aufgeführt und sind in die vorliegende Erfindung eingeschlossen.

Als Erdölharz werden Homopolymere oder Copolymere eines C_5 -Schnitts, eines C_6 - bis C_{11} -Schnitts und andere olefinische Schnitte von Naphtha-gecracktem Öl und aliphatische Erdölharze, aromatische Erdölharze, aliphatische Erdölharze und aliphatisch-aromatische Copolymerharze, die hydrierte Produkte dieser Polymere und dgl. sind, aufgeführt. Weiter werden Erdölharze auf Copolymerbasis, die Copolymere der vorstehend beschriebenen Naphtha ge crackten Öle mit den vorstehend beschriebenen Terpenen, hydrierten Produkten und dgl. davon sind ebenfalls aufgeführt. Als C_5 -Schnitt von Naphtha-gecracktem Öl sind Isopren, Cyclopentadien 1,3-Pentadien, Methylbutene, wie 2-Methyl-1-buten, 2-Methyl-2-buten und dgl., Pentene, wie 1-Penten, 2-Penten und dgl., Dicyclopentadien und dgl. bevorzugt, als C_6 - bis C_{11} -Schnitt sind Inden, Styrol, o-, m-, p-Vinyltoluol, Methylstyrole, wie α -, β -Methylstyrol und dgl., Methylinden, Ethylinden, Vinylxylol, Propenylbenzol und dgl. bevorzugt, und als andere Schnitte auf Olefinbasis sind Buten, Hexen, Hepten, Octen, Butadien, Octadien und dgl. bevorzugt.

Als Harz auf Phenolbasis werden Alkylphenolharze, Alkylphenol-Acetylen-Harze, erhalten durch Kondensation von Alkylphenolen mit Acetylen, und modifizierte Produkte davon aufgeführt. Als diese Harze auf Phenolbasis ist jedes der Harze des Novolaktyps, erhalten durch Methylierung von Phenol mit einem sauren Katalysator, und Harze des Resol-

35 typs, erhalten durch Methylierung von Phenol mit einem Alkalikatalysator, allgemein verwendbar.

Als Harz auf Xylolbasis werden ein Xylol-Formaldehyd-Harz, umfassend m-Xylol und Formaldehyd, und modifizierte Harze erhalten durch Zugabe des dritten Bestandteils zu diesem Harz und Umsetzenlassen und dgl., aufgeführt.

Als Styrolharz werden Produkte von Polystyrol mit niedrigem Molekulargewicht und Copolymerharz von α -Methylstyrol mit Vinyltoluol, Copolymerharz von Styrol, Acrylnitril und Inden und dgl., aufgeführt.

40 Als Isoprenharz werden Harze, erhalten durch Copolymerisation einer alicyclischen C_{10} -Verbindung und einer linearen C_{10} -Verbindung, die Dimere von Isopren sind, aufgeführt.

Unter den vorstehend beschriebenen verschiedenen Harzen zum Klebrigmachen sind Harze auf Rosinbasis, Harze auf Polyterpenbasis, synthetische Erdölharze und dgl., bevorzugt, und von diesen Harzen sind jene mit aliphatischer und/oder alicyclischer Struktur in bezug auf die Transparenz des geformten Gegenstands, erhalten unter Verwendung der erhaltenen Copolymermassen auf Olefinbasis, bevorzugt. Insbesondere bevorzugt als Harze zum Klebrigmachen mit aliphatischer und/oder alicyclischer Struktur sind teilweise und vollständig hydrierte Rosine und Derivate davon als Harze auf Rosinbasis, Homopolymere und Copolymere von cyclischen Terpenen als Harze auf Polyterpenbasis, und aliphatische Erdölharze, alicyclische Erdölharze, aliphatisch-alicyclische Copolymerharze und hydrierte Produkte von Copolymeren von Naphtha-gecrackten Ölen mit verschiedenen Terpenen als synthetische Erdölharze.

50 Diese Harze zum Klebrigmachen können allein oder in Kombination davon verwendet werden.

Als Bestandteil (e-1) können entsprechende im Handel erhältliche Produkte verwendet werden.

Wenn von der Copolymermasse auf Olefinbasis, die die Bestandteile (a) und (e) enthält, verlangt wird, daß sie ausgezeichnete Biegsamkeit, Transparenz, Hitzebeständigkeit, Elastizitätsrückgewinnungseigenschaften und Formgebungseigenschaften aufweist, und einem geformten Gegenstand ausgezeichnetes Aussehen verleihen soll, ist bevorzugt, daß eine

55 Copolymermasse auf Olefinbasis etwa 1 bis 98 Gew.-% des Bestandteils (a), etwa 1 bis 98 Gew.-% des Bestandteils (b) und etwa 1 bis 98 Gew.-% des Bestandteils (e-1) umfaßt. Weiter ist bevorzugt, daß die Masse etwa 5 bis 95 Gew.-% des Bestandteils (a), etwa 5 bis 95 Gew.-% des Bestandteils (b) und etwa 1 bis 85 Gew.-% des Bestandteils (e-1) umfaßt.

Wenn die Menge des Bestandteils (a) zu gering ist, kann ein unter Verwendung der erhaltenen Copolymermasse auf Olefinbasis erhaltener geformter Gegenstand eine geringe Biegsamkeit aufweisen. Andererseits kann, wenn die Menge des Bestandteils (a) zu hoch ist, ein unter Verwendung der erhaltenen Copolymermasse auf Olefinbasis erhaltener geformter Gegenstand eine geringe Festigkeit besitzen. Wenn die Menge des Bestandteils (b) zu gering ist, kann ein unter Verwendung der erhaltenen Copolymermasse auf Olefinbasis erhaltener geformter Gegenstand eine geringe Festigkeit und Hitzebeständigkeit aufweisen. Andererseits kann, wenn die Menge des Bestandteils (b) zu hoch ist, ein unter Verwendung der erhaltenen Copolymermasse auf Olefinbasis erhaltener geformter Gegenstand eine geringe Biegsamkeit

65 aufweisen. Wenn die Menge des Bestandteils (e-1) zu gering ist, kann ein unter Verwendung der erhaltenen Copolymermasse auf Olefinbasis erhaltener geformter Gegenstand schlechte Elastizitätsrückgewinnungseigenschaften und Formgebungseigenschaften besitzen. Andererseits kann, wenn die Menge des Bestandteils (e-1) zu hoch ist, ein unter Verwendung der erhaltenen Copolymermasse auf Olefinbasis erhaltener geformter Gegenstand schlechtes Aussehen aufweisen.

Zu der Copolymermasse auf Olefinbasis können Zusätze, wie ein Antioxidationsmittel, und weiter ein Antistatikmittel, Witterungsbeständigkeitsmittel, UV-Absorptionsmittel, Gleitmittel, Farbmittel, Dispergiermittel und dgl.; Füllstoffe, wie Glasfaser, Kohlenstofffaser, Metallfaser, Glasperlen, Asbest, Glimmer, Calciumcarbonat, Kaliumtitanatwhisker, Talkum, Aramidfaser, Bariumsulfat, Glasflocken, Fluorharz und dgl.; und andere kautschukartige Polymere oder thermoplastische Harze und dgl. geeigneterweise als zusätzliche Bestandteile zugegeben werden.

Die Copolymermasse auf Olefinbasis kann auch einer Vulkanisation, wie Schwefelvulkanisation, Peroxidvulkanisation, Metallionvulkanisation, Silanvulkanisation, Harzvulkanisation und dgl., in einem herkömmlich bekannten Verfahren unterzogen werden.

Zum Erhalt der Copolymermasse auf Olefinbasis können die vorstehend beschriebenen Bestandteile vorteilhafterweise unter Verwendung eines üblichen Extruders, Knetwerks, Banbury-Mischers, Ein- und Doppelschneckenextruders und dgl., geknetet werden. Weiter ist Trockenmischen unter Verwendung einer Spritzformvorrichtung ebenfalls möglich.

Die Copolymermasse auf Olefinbasis kann optimal für Schreibwaren, wie eine Tischauflege, Schneidmatte und dgl.; Kraftfahrzeuginnen- und -außen-ausstattung, wie Innenpaneelenoberflächenmaterial, Stoßstangenmaterial und dgl.; medizinische Materialien; mit Nahrung verbundene Materialien, wie einen Deckeinsatz, Rohr für Wasser und dgl.; Teile, die mit Büroautomatisierungseinrichtungen verbunden sind; mit Audio- und visuellen elektrischen Haushaltsgeräten verbundene Teile, wie eine Waschmaschine und dgl.; Büromaschinenteile; Platten, wie ein Tablett für Fleisch und frischen Fisch, Verpackung für Obst und Gemüse und Behälter für gefrorene Nahrung und dgl.; Folien, wie Nahrungsverpackung, tägliche allgemeine Verkaufsverpackung, Verpackung von Industriematerial, verschiedene Kautschukprodukte, Harzprodukt, Kleidung, Laminat von z. B. Lederprodukten und dgl. und für Windein verwendetes Dehnungsband und dgl., unter Verwendung der ausgezeichneten Eigenschaften, wie vorstehend beschrieben, verwendet werden.

Die Erfindung betrifft auch eine Copolymermasse auf Olefinbasis, umfassend (a) ein Copolymer auf Olefinbasis, erhalten durch Copolymerisation von zwei oder mehreren Olefinen, wobei die Olefine ausgewählt sind aus Ethylen, Propylen und α -Olefinen mit 4 bis 20 Kohlenstoffatomen und die Gesamtzahl der Kohlenstoffatome der ausgewählten Olefine 6 oder mehr beträgt,

und den Bestandteil (f), der den Bestandteil (b), (f-1) einen statistischen Copolymerkautschuk aus Ethylen-Propylen (und nichtkonjugiertem Dien) und (f-2) einen anorganischen Füllstoff umfaßt.

Der Bestandteil (a) ist ein Copolymer auf Olefinbasis, erhalten durch Copolymerisation von zwei oder mehreren Olefinen, wobei die Olefine ausgewählt sind aus Ethylen, Propylen und α -Olefinen mit 4 bis 20 Kohlenstoffatomen und die Gesamtzahl der Kohlenstoffatome der ausgewählten Olefine 6 oder mehr beträgt.

Es ist erforderlich, daß die Gesamtzahl der Kohlenstoffatome der ausgewählten Olefine 6 oder mehr beträgt. Wenn Olefine so gewählt werden, daß die Gesamtzahl der Kohlenstoffatome geringer als 6 ist, weist ein geformter Gegenstand, der unter Verwendung der erhaltenen Copolymermasse auf Olefinbasis erhalten wird, eine geringe Biegsamkeit auf.

Die α -Olefine mit 4 bis 20 Kohlenstoffatomen und Kombinationen davon schließen die für den Bestandteil (a) beschriebenen ein.

Der Bestandteil (a) ist vorzugsweise ein Copolymer auf Olefinbasis erhalten durch Copolymerisation eines cyclischen Olefins und zwei oder mehrere Olefine, wobei die Olefine ausgewählt sind aus Ethylen, Propylen und α -Olefinen mit 4 bis 20 Kohlenstoffatomen und die Gesamtzahl der Kohlenstoffatome der ausgewählten Olefine 6 oder mehr beträgt und hier die vorstehend beschriebenen "zwei oder mehreren Olefine" und das "cyclische Olefin" voneinander verschiedene Einheiten sind.

Die bevorzugten cyclischen Olefine schließen die für den Bestandteil (a) beschriebenen ein.

Der Gehalt des cyclischen Olefins im Bestandteil (a) beträgt vorzugsweise etwa 0.01 bis 20 mol.-%, stärker bevorzugt etwa 0.05 bis 15 mol.-%, noch stärker bevorzugt etwa 0.1 bis 10 mol.-% und insbesondere bevorzugt etwa 0.15 bis 5 mol.-%. Wenn der Gehalt des cyclischen Olefins zu gering ist, kann ein geformter Gegenstand, der unter Verwendung der erhaltenen Copolymermasse auf Olefinbasis erhalten wird, eine geringe Hitzebeständigkeit aufweisen, ähnlich kann, wenn der Gehalt des cyclischen Olefins zu hoch ist, das Verhältnis zwischen Festigkeit und Biegsamkeit eines geformten Gegenstandes, der unter Verwendung der erhaltenen Copolymermasse auf Olefinbasis erhalten wird, unausgewogen sein.

Als Olefin im Bestandteil (a) können Propylen oder Ethylen und Propylen darin enthalten sein.

Der Gehalt an Ethylen als Olefin im Bestandteil (a) beträgt vorzugsweise etwa 90 mol.-% oder weniger, stärker bevorzugt etwa 80 mol.-% oder weniger, noch stärker bevorzugt etwa 70 mol.-% oder weniger, insbesondere bevorzugt etwa 60 mol.-% oder weniger und am stärksten bevorzugt etwa 50 mol.-% oder weniger, um eine Verbesserung der Biegsamkeit und Transparenz der Copolymermasse auf Olefinbasis zu bewirken. Wenn der Gehalt nicht innerhalb des vorstehend beschriebenen Bereichs liegt, kann das Copolymer auf Olefinbasis einen von einer Methylenkette abgeleiteten Kristall enthalten und ein unter Verwendung der erhaltenen Copolymermasse auf Olefinbasis erhaltener geformter Gegenstand kann eine geringe Biegsamkeit und Transparenz aufweisen.

Ahnlich beträgt, wenn Niedertemperaturbeständigkeit insbesondere erforderlich ist, der Gehalt an Propylen im Bestandteil (a) vorzugsweise etwa 90 mol.-% oder weniger, stärker bevorzugt etwa 80 mol.-% oder weniger, noch stärker bevorzugt etwa 70 mol.-% oder weniger, insbesondere bevorzugt etwa 60 mol.-% oder weniger und am stärksten bevorzugt etwa 50 mol.-% oder weniger. Wenn der Gehalt nicht innerhalb des vorstehend beschriebenen Bereichs liegt, kann ein unter Verwendung der erhaltenen Copolymermasse auf Olefinbasis erhaltener geformter Gegenstand eine geringe Schlagfestigkeit bei niedrigeren Temperaturen aufweisen.

Vorzugsweise erfüllt der Bestandteil (a) die folgende Formel:

$$[y/(x+y)] \geq 0.2,$$

stärker bevorzugt die Formel:

$$[y/(x+y)] \geq 0.3,$$

noch stärker bevorzugt die Formel:

$$[y/(x+y)] \geq 0.4,$$

und insbesondere bevorzugt die Formel:

$$[y/(x+y)] \geq 0.5$$

- 10 (wobei x den Gehalt (mol.-%) von Ethylen im Bestandteil (a) darstellt und y den Gehalt (mol.-%) der α -Olefine mit 4 bis 20 Kohlenstoffatomen im Bestandteil (a) darstellt).

Wenn die vorstehend beschriebene Formel nicht erfüllt wird, kann ein unter Verwendung der erhaltenen Copolymermasse auf Olefinbasis erhaltener geformter Gegenstand eine geringe Biegsamkeit aufweisen.

- 15 Der Bestandteil (a) weist eine Grenzviskosität $[\eta]$, gemessen unter Verwendung von Tetralin als Lösungsmittel bei einer Temperatur von 135°C, von vorzugsweise etwa 0.3 bis 10, stärker bevorzugt etwa 0.5 bis 7, noch stärker bevorzugt etwa 0.7 bis 5, auf. Wenn die Grenzviskosität zu gering ist, kann ein unter Verwendung der erhaltenen Copolymermasse auf Olefinbasis erhaltener geformter Gegenstand eine geringe Hitzebeständigkeit aufweisen. Andererseits kann, wenn die Grenzviskosität zu hoch ist, ein unter Verwendung der erhaltenen Copolymermasse auf Olefinbasis erhaltener geformter Gegenstand eine geringe Biegsamkeit besitzen. Das Verfahren zum Messen der Grenzviskosität $[\eta]$ ist das gleiche wie das für den Bestandteil (a) beschriebene.

- 20 Der Bestandteil (a) weist vorzugsweise eine Molekulargewichtsverteilung (M_w/M_n), gemessen mit Gelpermeationsschromatographie (GPC), von etwa 3 oder weniger auf. Wenn die Molekulargewichtsverteilung zu breit ist, kann, wenn das Copolymer als Modifikator verwendet wird, die erhaltene Copolymermasse auf Olefinbasis eine geringe Biegsamkeit aufweisen. Das Verfahren zum Messen der Molekulargewichtsverteilung ist das gleiche wie das für Bestandteil (a) beschriebene.

- 25 Vorzugsweise weist der Bestandteil (a) weder einen Peak von 1 J/g oder mehr, bezogen auf das Schmelzen eines Kristalls, noch einen Peak von 1 J/g oder mehr, bezogen auf die Kristallisation, bei Messen mit Differentialscanningkalorimetrie (DSC), auf. Wenn ein solcher Peak vorhanden ist, kann ein unter Verwendung der erhaltenen Copolymermasse auf Olefinbasis erhaltener geformter Gegenstand eine geringe Biegsamkeit aufweisen. Das Meßverfahren mit Differentialscanningkalorimetrie ist das gleiche wie das für Bestandteil (a) beschriebene.

- 30 Der Bestandteil (a) kann unter Verwendung eines bekannten Ziegler-Natta-Katalysators oder Katalysators auf Metallocenbasis hergestellt werden. Ein Katalysator auf Metallocenbasis wird bevorzugt verwendet, da ein Copolymer mit hohem Molekulargewicht, enger Molekulargewichtsverteilung und enger Zusammensetzungsverteilung erhalten wird. Als Katalysator auf Metallocenbasis können Komplexe eines Übergangsmetalls der Gruppe IVA bis Gruppe VIA des Periodensystems aufgeführt werden, die mindestens ein Cyclopentadienylgerüst enthalten. Als spezielles Beispiel des Katalysators auf Metallocenbasis können zum Beispiel die in JP-A-9-12635 und 9-151205 beschriebenen Katalysatoren auf Metallocenbasis aufgeführt werden, auf die hier vollständig Bezug genommen wird.

- 35 Insbesondere ist in dem Bestandteil (a) bevorzugt, daß die Konfiguration von Propylen und/oder der α -Olefinseitenkette mit 4 bis 20 Kohlenstoffatomen ataktische Struktur aufweist. Wenn sie keine ataktische Struktur aufweist, kann, wenn das Copolymer als Modifikator verwendet wird, die erhaltene Copolymermasse auf Olefinbasis eine geringe Biegsamkeit aufweisen. Um ataktische Stereoregularität im Copolymer bereitzustellen, können zwei oder mehrere Olefine, wobei die Olefine ausgewählt sind aus Ethylen, Propylen und α -Olefinen mit 4 bis 20 Kohlenstoffatomen und die Gesamtzahl der Kohlenstoffatome der ausgewählten Olefine 6 oder mehr beträgt, und ein cyclisches Olefin in Gegenwart eines Komplexes eines Übergangsmetalls der Gruppe IVA bis Gruppe VIA im Periodensystem, der mindestens ein Cyclopentadienylgerüst enthält und nichtstereospezifische Struktur aufweist, zur Herstellung des Copolymers copolymerisiert werden. Der Komplex eines Übergangsmetalls mit einer nichtstereospezifischen Struktur bedeutet einen Komplex, der weder Cs-Antipode noch Cn-Antipode umfaßt (n stellt eine ganze Zahl von 1 oder mehr dar).

- 40 Weiter kann der Bestandteil (a) durch Copolymerisation von zwei oder mehreren Olefinen, wobei die Olefine aus Ethylen, Propylen und α -Olefinen mit 4 bis 20 Kohlenstoffatomen ausgewählt sind und die Gesamtzahl der Kohlenstoffatome der ausgewählten Olefine 6 oder mehr beträgt, und gegebenenfalls eines cyclischen Olefins in Gegenwart eines Katalysators zur Olefinpolymerisation, bestehend aus Bestandteil (A), (B) und/oder (C), der für Bestandteil (a) beschrieben ist, hergestellt werden.

Spezielle Beispiele, verwendete Mengen und Verfahren zur Verwendung der Bestandteile (A), (B) und (C) schließen jene für den Bestandteil (a) beschriebenen ein.

- 55 Als spezielles Beispiel des Bestandteils (b) können die für den Bestandteil (b) bei der vorliegenden Erfindung beschriebenen, die die Bestandteile (a) und (b) umfaßt, aufgeführt werden.

Als spezielles Beispiel des Bestandteils (f-1) können die für den Bestandteil (f-1) bei der vorliegenden Erfindung beschriebenen, die die Bestandteile (a) und (b) umfaßt, aufgeführt werden.

- 60 Der Bestandteil (f-2) ist ein anorganischer Füllstoff. Als anorganischer Füllstoff können Glasflocken, Kaolin, Ton, Siliciumdioxid, Glasfadenschleier, Glaskügelchen, Glimmer, Talkum, Calciumcarbonat, Titanoxid, Kaliumtitanatwhisker, Bariumsulfat, Aerosil und dgl. aufgeführt werden. Als Bestandteil (f-2) können entsprechende im Handel erhältliche Produkte verwendet werden.

- Wenn von der Copolymermasse auf Olefinbasis, die die Bestandteile (a) und (f) enthält, verlangt wird, daß sie ausgezeichnete Biegsamkeit, Festigkeit, Verarbeitbarkeit und Nichtorientierungseigenschaft aufweist, wird bevorzugt, daß eine Copolymermasse auf Olefinbasis etwa 5 bis 90 Gew.-% des Bestandteils (a), etwa 5 bis 90 Gew.-% des Bestandteils (b) und etwa 5 bis 90 Gew.-% des Bestandteils (f-1) umfaßt (wobei die Gesamtmenge der Bestandteile (a), (b) und (f-1) 100 Gew.-% beträgt) und der Gehalt des Bestandteils (f-2) etwa 1 bis 500 Gew.-%, pro 100 Gew.-% der Gesamtmenge der Bestandteile (a), (b) und (f-1) beträgt. Weiter ist bevorzugt, daß die Masse etwa 10 bis 80 Gew.-% des Be-

standteils (a), etwa 10 bis 80 Gew.-% des Bestandteils (b) und etwa 10 bis 80 Gew.-% des Bestandteils (f-1) beträgt und der Gehalt des Bestandteils (f-2) etwa 5 bis 300 Gew.-Teile pro 100 Gew.-Teile der Gesamtmenge der Bestandteile (a), (b) und (f-1) beträgt.

Wenn die Menge des Bestandteils (a) zu gering ist, kann ein unter Verwendung der erhaltenen Copolymermasse auf Olefinbasis erhaltener geformter Gegenstand eine geringe Biegsamkeit aufweisen. Andererseits kann, wenn die Menge des Bestandteils (a) zu hoch ist, ein unter Verwendung der erhaltenen Copolymermasse auf Olefinbasis erhaltener geformter Gegenstand eine geringe Festigkeit aufweisen. Wenn die Menge des Bestandteils (b) zu gering ist, kann ein unter Verwendung der erhaltenen Copolymermasse auf Olefinbasis erhaltener geformter Gegenstand eine geringe Festigkeit besitzen. Ähnlich kann, wenn die Menge des Bestandteils (b) zu hoch ist, ein unter Verwendung der erhaltenen Copolymermasse auf Olefinbasis erhaltener geformter Gegenstand eine geringe Biegsamkeit besitzen. Wenn die Menge des Bestandteils (f-1) zu gering ist, kann ein unter Verwendung der erhaltenen Copolymermasse auf Olefinbasis erhaltener geformter Gegenstand eine geringe Schlagfestigkeit bei niedrigeren Temperaturen aufweisen. Ähnlich kann, wenn die Menge des Bestandteils (f-1) zu hoch ist, ein unter Verwendung der erhaltenen Copolymermasse auf Olefinbasis erhaltener geformter Gegenstand eine geringe Festigkeit aufweisen. Wenn die Menge des Bestandteils (f-2) zu gering ist, kann die erhaltene Copolymermasse auf Olefinbasis eine geringe Nichtorientierungseigenschaft aufweisen. Außerdem kann, wenn die Menge des Bestandteils (f-2) zu hoch ist, die erhaltene Copolymermasse auf Olefinbasis eine schlechte Verarbeitbarkeit besitzen.

Zu der Copolymermasse auf Olefinbasis können Zusätze, wie ein Antioxidationsmittel, Antistatizmittel, Witterungsbeständigkeitsmittel, UV-Absorptionsmittel, Gleitmittel, Farbmittel, Dispergiemittel und dgl.; Farbmittel, wie Ruß und dgl.; und andere kautschukartige Polymere oder thermoplastische Harze und dgl. geeigneterweise als zusätzliche Bestandteile zugegeben werden.

Die Copolymermasse auf Olefinbasis kann auch einer Vulkanisation, wie Schwefelvulkanisation, Peroxidvulkanisation, Metallationvulkanisation, Silanvulkanisation, Harzvulkanisation und dgl., mit einem herkömmlich bekannten Verfahren unterzogen werden.

Zum Erhalt der Copolymermasse auf Olefinbasis können die vorstehend beschriebenen Bestandteile vorteilhafterweise unter Verwendung einer üblichen Knetvorrichtung, zum Beispiel einer Kautschukmühle, einem Brabender-Mischer, Banbury-Mischer, Knetwerk, Doppelschneckenextruder und dgl., geknetet werden. Als Knetvorrichtung kann jede Apparatur des geschlossenen Typs und offenen Typs verwendet werden, und eine Apparatur des geschlossenen Typs, die in Verbindung mit einem Inertgas verwendet werden kann, ist bevorzugt. Die Knettemperatur ist eine Temperatur, bei der alle gemischten aufbauenden Bestandteile geschmolzen sind, und beträgt üblicherweise etwa 160 bis 250°C, vorzugsweise etwa 180 bis 240°C. Die Knetdauer kann nicht allgemein festgelegt werden, da sie von der Art und Menge der gemischten aufbauenden Bestandteile und der Art der Knetvorrichtung abhängt. Wenn eine Knetvorrichtung, wie ein Knetwerk, Banbury-Mischer und dgl., verwendet wird, beträgt die Knetdauer etwa 3 bis 10 Minuten. Bei dem Knetverfahren können die aufbauenden Bestandteile auf einmal geknetet werden, oder es kann ein mehrfach aufgeteiltes Knetverfahren verwendet werden, bei dem, nachdem ein Teil der aufbauenden Bestandteile geknetet ist, die restlichen aufbauenden Bestandteile zugegeben werden und das Kneten der aufbauenden Bestandteile fortgesetzt wird.

Die Copolymermasse auf Olefinbasis kann auf verschiedene Formverfahren, wie ein Spritzformverfahren, Plattenextrusionsformverfahren, Vakuumformverfahren, Hohlformverfahren, Preßformverfahren, Extrusionsformverfahren, Formverfahren in einer Gußform und dgl., angewandt werden, wobei verschiedene geformte Gegenstände erhalten werden.

Die Erfindung betrifft auch eine Copolymermasse auf Olefinbasis, umfassend (a) ein Copolymer auf Olefinbasis, erhalten durch Copolymerisation von zwei oder mehreren Olefinen, wobei die Olefine ausgewählt sind aus Ethylen, Propylen und α -Olefinen mit 4 bis 20 Kohlenstoffatomen und die Gesamtzahl der Kohlenstoffatome der ausgewählten Olefine 6 oder mehr beträgt, und den Bestandteil (g) der den folgenden (g-1) und/oder (g-2) umfaßt.

(g-1): ein Benzotriazol-Lichtstabilisator mit einem Benzotriazolgerüst und einem Molekulargewicht von 100 bis 5000,

(g-2): ein sterisch gehinderter Amin-Lichtstabilisator mit einer Piperidylgruppe im Molekülgerüst und einem Molekulargewicht von 200 oder mehr.

Der Bestandteil (a) ist ein Copolymer auf Olefinbasis, erhalten durch Copolymerisation von zwei oder mehreren Olefinen, wobei die Olefine ausgewählt sind aus Ethylen, Propylen und α -Olefinen mit 4 bis 20 Kohlenstoffatomen und die Gesamtzahl der Kohlenstoffatome der ausgewählten Olefine 6 oder mehr beträgt.

Es ist erforderlich, daß die Gesamtzahl der Kohlenstoffatome der ausgewählten Olefine 6 oder mehr beträgt. Wenn Olefine so gewählt werden, daß die Gesamtzahl der Kohlenstoffatome geringer als 6 ist, weist ein geformter Gegenstand, der unter Verwendung der erhaltenen Copolymermasse auf Olefinbasis erhalten wird, eine geringe Biegsamkeit auf.

Die α -Olefine mit 4 bis 20 Kohlenstoffatomen und Kombinationen davon schließen die für den Bestandteil (a) beschriebenen ein.

Der Bestandteil (a) ist vorzugsweise ein Copolymer auf Olefinbasis, erhalten durch Copolymerisation eines cyclischen Olefins und zwei oder mehrerer Olefine, wobei die Olefine ausgewählt sind aus Ethylen, Propylen und α -Olefinen mit 4 bis 20 Kohlenstoffatomen und die Gesamtzahl der Kohlenstoffatome der ausgewählten Olefine 6 oder mehr beträgt. Hier sind die vorstehend beschriebenen "zwei oder mehreren Olefine" und das "cyclische Olefin" voneinander verschiedene Einheiten.

Die bevorzugten cyclischen Olefine schließen die für den Bestandteil (a) beschriebenen ein.

Der Gehalt des cyclischen Olefins im Bestandteil (a) beträgt vorzugsweise etwa 0.01 bis 20 mol.-%, stärker bevorzugt etwa 0.05 bis 15 mol.-%, noch stärker bevorzugt etwa 0.1 bis 10 mol.-% und insbesondere bevorzugt etwa 0.15 bis 5 mol.-%. Wenn der Gehalt des cyclischen Olefins zu gering ist, kann ein geformter Gegenstand, der unter Verwendung der

erhaltenen Copolymermasse auf Olefinbasis erhalten wird, eine geringe Hitzebeständigkeit aufweisen, andererseits kann, wenn der Gehalt des cyclischen Olefins zu hoch ist, das Verhältnis zwischen Festigkeit und Biegsamkeit eines geformten Gegenstandes, der unter Verwendung der erhaltenen Copolymermasse auf Olefinbasis erhalten wird, unausgewogen sein.

5 Als Olefin im Bestandteil (a) können Propylen oder Ethylen und Propylen darin enthalten sein.

Der Gehalt an Ethylen als Olefin im Bestandteil (a) beträgt vorzugsweise etwa 90 mol.-% oder weniger, stärker bevorzugt etwa 80 mol.-% oder weniger, noch stärker bevorzugt etwa 70 mol.-% oder weniger, insbesondere bevorzugt etwa 60 mol.-% oder weniger und am stärksten bevorzugt etwa 50 mol.-% oder weniger, um eine Verbesserung der Biegsamkeit und Transparenz der Copolymermasse auf Olefinbasis zu bewirken. Wenn der Gehalt nicht innerhalb des vorstehend beschriebenen Bereichs liegt, kann das Copolymer auf Olefinbasis einen von einer Methylenkette abgeleiteten Kristall enthalten, und ein unter Verwendung der erhaltenen Copolymermasse auf Olefinbasis erhaltener geformter Gegenstand kann eine geringe Biegsamkeit und Transparenz aufweisen.

Andererseits beträgt, wenn Niedertemperaturbeständigkeit insbesondere erforderlich ist, der Gehalt an Propylen im Bestandteil (a) vorzugsweise etwa 90 mol.-% oder weniger, stärker bevorzugt etwa 80 mol.-% oder weniger, noch stärker bevorzugt etwa 70 mol.-% oder weniger, insbesondere bevorzugt etwa 60 mol.-% oder weniger und am stärksten bevorzugt etwa 50 mol.-% oder weniger. Wenn der Gehalt nicht innerhalb des vorstehend beschriebenen Bereichs liegt, kann ein unter Verwendung der erhaltenen Copolymermasse auf Olefinbasis erhaltener geformter Gegenstand eine geringe Schlagfestigkeit bei niedrigeren Temperaturen besitzen.

Vorzugsweise erfüllt der Bestandteil (a) die folgende Formel:

$$20 \quad [y/(x+y)] \geq 0.2,$$

stärker bevorzugt die Formel:

$$25 \quad [y/(x+y)] \geq 0.3,$$

noch stärker bevorzugt die Formel:

$$30 \quad [y/(x+y)] \geq 0.4,$$

und insbesondere bevorzugt die Formel:

$$[y/(x+y)] \geq 0.5$$

35 (wobei x den Gehalt (mol.-%) von Ethylen im Bestandteil (a) darstellt und y den Gehalt (mol.-%) der α -Olefine mit 4 bis 20 Kohlenstoffatomen im Bestandteil (a) darstellt).

Wenn die vorstehend beschriebene Formel nicht erfüllt wird, kann ein unter Verwendung der erhaltenen Copolymermasse auf Olefinbasis erhaltener geformter Gegenstand eine geringe Biegsamkeit aufweisen.

Der Bestandteil (a) weist eine Grenzviskosität $[\eta]$, gemessen unter Verwendung von Tetralin als Lösungsmittel bei einer Temperatur von 135°C, von vorzugsweise etwa 0.3 bis 10, stärker bevorzugt etwa 0.5 bis 7, noch stärker bevorzugt etwa 0.7 bis 5, auf. Wenn die Grenzviskosität zu gering ist, kann ein unter Verwendung der erhaltenen Copolymermasse auf Olefinbasis erhaltener geformter Gegenstand eine geringe Hitzebeständigkeit aufweisen. Ähnlich kann, wenn die Grenzviskosität zu hoch ist, ein unter Verwendung der erhaltenen Copolymermasse auf Olefinbasis erhaltener geformter Gegenstand eine geringe Biegsamkeit aufweisen. Das Verfahren zum Messen der Grenzviskosität $[\eta]$ ist das gleiche wie das für den Bestandteil (a) beschriebene.

Der Bestandteil (a) weist vorzugsweise eine Molekulargewichtsverteilung (M_w/M_n), gemessen mit Gelpermeationsschromatographie (GPC), von etwa 3 oder weniger auf. Wenn die Molekulargewichtsverteilung zu breit ist, kann, wenn das Copolymer als Modifikator verwendet wird, die erhaltene Copolymermasse auf Olefinbasis eine geringe Biegsamkeit aufweisen. Das Verfahren zum Messen der Molekulargewichtsverteilung ist das gleiche wie das für Bestandteil (a) beschriebene.

Vorzugsweise weist der Bestandteil (a) weder einen Peak von 1 J/g oder mehr, bezogen auf das Schmelzen eines Kristalls, noch einen Peak von 1 J/g oder mehr, bezogen auf die Kristallisation, bei Messen mit Differentialscanningkalorimetrie (DSC), auf. Wenn ein solcher Peak vorhanden ist, kann ein unter Verwendung der erhaltenen Copolymermasse auf Olefinbasis erhaltener geformter Gegenstand eine geringe Biegsamkeit besitzen. Das Meßverfahren mit Differentialscanningkalorimetrie ist das gleiche wie das für Bestandteil (a) beschriebene.

Der Bestandteil (a) kann unter Verwendung eines bekannten Ziegler-Natta-Katalysators oder Katalysators auf Metallocenbasis hergestellt werden. Ein Katalysator auf Metallocenbasis wird bevorzugt verwendet, da ein Copolymer mit hohem Molekulargewicht, enger Molekulargewichtsverteilung und enger Zusammensetzungsverteilung erhalten wird. Als Katalysator auf Metallocenbasis können Komplexe eines Übergangsmetalls der Gruppe IVA bis Gruppe VIA des Periodensystems aufgeführt werden, die mindestens ein Cyclopentadienylgerüst enthalten. Als spezielles Beispiel des Katalysators auf Metallocenbasis können zum Beispiel die in JP-A-9-12635 und 9-151205 beschriebenen Katalysatoren auf Metallocenbasis aufgeführt werden, auf die hier vollständig Bezug genommen wird.

Insbesondere ist in dem Bestandteil (a) bevorzugt, daß die Konfiguration von Propylen und/oder der α -Olefinseitenkette mit 4 bis 20 Kohlenstoffatomen ataktische Struktur aufweist. Wenn sie keine ataktische Struktur aufweist, kann, wenn das Copolymer als Modifikator verwendet wird, die erhaltene Copolymermasse auf Olefinbasis eine geringe Transparenz und Biegsamkeit aufweisen. Um ataktische Stereoregularität im Copolymer bereitzustellen, können zwei oder mehrere Olefine, wobei die Olefine ausgewählt sind aus Ethylen, Propylen und α -Olefinen mit 4 bis 20 Kohlenstoffatomen und die Gesamtzahl der Kohlenstoffatome der ausgewählten Olefine 6 oder mehr beträgt, und ein cyclisches Ole-

fin in Gegenwart eines Komplexes eines Übergangsmetalls der Gruppe IVA bis Gruppe VIA im Periodensystem, der mindestens ein Cyclopentadienylgerüst enthält und nichtstereospezifische Struktur aufweist, zur Herstellung des Copolymers copolymerisiert werden. Der Komplex eines Übergangsmetalls mit einer nichtstereospezifischen Struktur bedeutet einen Komplex, der weder Cs-Antipode noch Cn-Antipode umfaßt (n stellt eine ganze Zahl von 1 oder mehr dar).

Weiter kann der Bestandteil (a) optimal durch Copolymerisation von zwei oder mehreren Olefinen, wobei die Olefine aus Ethylen, Propylen und α -Olefinen mit 4 bis 20 Kohlenstoffatomen ausgewählt sind und die Gesamtzahl der Kohlenstoffatome der ausgewählten Olefine 6 oder mehr beträgt, und eines cyclischen Olefins in Gegenwart eines Katalysators zur Olefinpolymerisation, bestehend aus Bestandteil (A), (B) und/oder (C), der für Bestandteil (a) beschrieben ist, hergestellt werden.

Spezielle Beispiele, verwendete Mengen und Verfahren zur Verwendung der Bestandteile (A), (B) und (C) schließen jene für den Bestandteil (a) beschriebenen ein.

Das Molekulargewicht des UV-Absorptionsmittels (g-1) beträgt 100 bis 5000, vorzugsweise 200 bis 4000. Wenn das Molekulargewicht zu gering ist, wird ein großer Anteil des Lichtabsorptionsmittels selbst beim Kneten oder Formen der erhaltenen Copolymermasse auf Olefinbasis sublimiert und die gewünschte Witterungsbeständigkeitseigenschaft nicht leicht erhalten. Ähnlich wird, wenn das Molekulargewicht zu hoch ist, eine Fehldispersion des Lichtabsorptionsmittels nach dem Kneten oder Formen der erhaltenen Copolymermasse auf Olefinbasis leicht bewirkt und eine zufriedenstellende Witterungsbeständigkeitseigenschaft wird nicht leicht erhalten.

Spezielle Beispiele des Bestandteils (g-1) schließen 2-(5-Methyl-2-hydroxyphenyl)benztriazol, 2-(3-tert-Butyl-5-methyl-2-hydroxyphenyl)-5-chlorbenztriazol, 2-(2-Hydroxy-5-tert-octylphenyl)benztriazol, 2-(3,5-Di-tert-butyl-2-hydroxyphenyl)benztriazol, 2-(3,5-Di-tert-amyl-2-hydroxyphenyl)benztriazol, 2-(3,5-Di-tert-butyl-2-hydroxyphenyl)-5-chlorbenztriazol, 2-(2-Hydroxy-3-stearyl-5-methylphenyl)benztriazol, 2-[2-Hydroxy-3,5-bis(α,α -dimethylbenzyl)phenyl]-2H-benztriazol, Kondensationsprodukt von Methyl-3-[3-tert-butyl-5-(2H-benztriazol-2-yl)-4-hydroxyphenyl]propionat mit Poly-(3-11)ethylenglycol, 2-[2-Hydroxy-3-(3,4,5,6-tetrahydrophthalimidmethyl)-5-methylphenyl]benztriazol, 2-(2-Hydroxy-5-tert-butylphenyl)benztriazol, 2,2-Methylenbis[6-(2H-benztriazol-2-yl)-4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)phenol], 2-Ethylhexyl-3-[3-tert-butyl-5-(5-chlor-2H-benztriazol-2-yl)-4-hydroxyphenyl]propionat, Octyl-3-[3-tert-butyl-5-(5-chlor-2H-benztriazol-2-yl)-4-hydroxyphenyl]propionat, Methyl-3-[3-tert-butyl-5-(5-chlor-2H-benztriazol-2-yl)-4-hydroxyphenyl]propionat, 3-[3-tert-Butyl-5-(5-chlor-2H-benztriazol-2-yl)-4-hydroxyphenyl]propionat, 2,2-Methylenbis-[4-tert-butyl-6-(2H-benztriazol-2-yl)phenol] und dgl. ein.

Das Molekulargewicht des UV Absorptionsmittels (g-2) beträgt üblicherweise 200 oder mehr, vorzugsweise 300 oder mehr, noch starker bevorzugt 300 bis 100 000.

Wenn das Molekulargewicht zu gering ist, wird ein großer Anteil des Lichtstabilisators selbst beim Kneten oder Formen der erhaltenen Copolymermasse auf Olefinbasis sublimiert und die gewünschte Witterungsbeständigkeitseigenschaft wird nicht leicht erhalten. Ähnlich kann, wenn das Molekulargewicht zu hoch ist, die Dispergierbarkeit des Bestandteils (g-2) unzureichend werden.

Spezielle Beispiele des Bestandteils (g-2) schließen (2,2,6,6-Tetramethylen-4-piperidyl)-2-propylencarboxylat, (1,2,2,6,6-Pentamethyl-4-piperidyl)-2-propylencarboxylat, Bis(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)sebacat, Bis(1,2,2,6,6-pentamethyl-4-piperidyl)sebacat, 2-(3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)-2-n-butylmalonsäurebis(1,2,2,6,6-pentamethyl-4-piperidyl), Tetrakis(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)-1,2,3,4-butanetracarboxylat, Tetrakis(1,2,2,6,6-pentamethyl-4-piperidyl)-1,2,3,4-butanetracarboxylat, Poly[{6-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)amino-1,3,5-triazin-2,4-diyl} {(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)imino}], Polykondensat von 1-(2-Hydroxyethyl)-4-hydroxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin mit Dimethylsuccinat, 4-[3-(3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionyloxy]-1-[2-{3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxydiphenyl)propionyloxy}ethyl]-2,2,6,6-tetramethylpiperidin, gemischte Esterverbindung von 1,2,3,4-Butanetracarbonsäure mit 1,2,2,6,6-Pentamethyl-4-piperidinol und 1-Tridecanol, gemischte Esterverbindung von 1,2,3,4-Butanetracarbonsäure mit 2,2,6,6-Tetramethyl-4-piperidinol und 1-Tridecanol, gemischte Esterverbindung von 1,2,3,4-Butanetracarbonsäure mit 1,2,2,6,6-Pentamethyl-4-piperidinol und 3,9-Bis(2-hydroxy-1,1-dimethylethyl)-2,4,8,10-tetraoxaspiro[5,5]undecan, gemischte Esterverbindung von 1,2,3,4-Butanetracarbonsäure mit 2,2,6,6-Tetramethyl-4-piperidinol und 3,9-Bis(2-hydroxy-1,1-dimethylethyl)-2,4,8,10-tetraoxaspiro[5,5]undecan, Polykondensat von N,N'-Bis(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)hexamethyldiamin mit 1,2-Dibromethan, 2-Methyl-5-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidylamino)-N-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)propionamid, N,N',4,7-Tetrakis[4,6-bis{N-butyl-N-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)amino}-1,3,5-triazin-2-yl]-4,7-diazadecan-1,10-diamin, N,N',4-Tris[4,6-bis{N-butyl-N-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)amino}-1,3,5-triazin-2-yl]-4,7-diazadecan-1,10-diamin, Bis(1-acryloyl-2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)-2,2-bis-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)malonat, N,N',4,7-Tetrakis[4,6-bis{N-butyl-N-(1,2,2,6,6-pentamethyl-4-piperidyl)amino}-1,3,5-triazin-2-yl]-4,7-diazadecan-1,10-diamin, N,N',4-Tris[4,6-bis{N-butyl-N-(1,2,2,6,6-pentamethyl-4-piperidyl)amino}-1,3,5-triazin-2-yl]-4,7-diazadecan-1,10-diamin, Bis(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)succinat, 2,2,6,6-Tetramethyl-4-piperidylbenzoat, Tris(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)nitrilotriacetat und dgl. ein.

Der Bestandteil (g) besteht vorzugsweise aus dem Bestandteil (g-1) und dem Bestandteil (g-2). Unter Verwendung beider Bestandteile zusammen kann die Klebrigkeit, die ein Hinweis auf Witterungsbeständigkeitseigenschaft ist, gering gehalten werden.

Das Verwendungsverhältnis (g-1)/(g-2) beträgt vorzugsweise etwa 1/99 bis 99/1, noch starker bevorzugt etwa 5/95 bis 95/5, insbesondere bevorzugt etwa 10/90 bis 90/10.

Wenn von der Copolymermasse auf Olefinbasis, die die Bestandteile (a) und (g) enthält, verlangt wird, daß sie ausgezeichnete Transparenz und Biegsamkeit aufweist, beträgt der Gehalt des Bestandteils (g) vorzugsweise etwa 0.01 bis 5 Gew.-Teile, pro 100 Gew.-Teile des Bestandteils (a). Weiter beträgt der Gehalt des Bestandteils (g) starker bevorzugt etwa 0.01 bis 4.5 Gew.-Teile, insbesondere bevorzugt etwa 0.01 bis 4 Gew.-Teile, pro 100 Gew.-Teile des Bestandteils (a).

Wenn die Menge des Bestandteils (g) zu gering ist, kann die schließlich erhaltene Copolymermasse auf Olefinbasis nicht ausreichende Witterungsbeständigkeitseigenschaft aufweisen, und wenn die Menge des Bestandteils (g) zu hoch ist, kann die Masse Transparenz verlieren und ein Ausbluten von Lichtabsorptionsmittel auftreten.

Weiter ist, wenn von der Copolymermasse auf Olefinbasis, die die Bestandteile (a) und (g) enthält, erforderlich ist, daß sie ausgezeichnete mechanische Festigkeit, Transparenz, Hitzebeständigkeit und Biegsamkeit aufweist, bevorzugt, daß der Bestandteil (b), der zu (a) verschieden ist, darin zusätzlich zum vorstehend beschriebenen Bestandteil (a) enthalten ist.

5 Als spezielles Beispiel des Bestandteils (b) können jene aufgeführt werden, die für den Bestandteil (b) bei der vorliegenden Erfindung beschrieben sind.

Bezüglich der Gehalte der Bestandteile (a) und (b) beträgt die Menge des Bestandteils (a) etwa 1 bis 99 Gew.-% und die Menge des Bestandteils (b) etwa 1 bis 99 Gew.-%, pro 100 Gew.-% der Gesamtmenge der Bestandteile (a) und (b). Vorzugsweise beträgt die Menge des Bestandteils (a) etwa 2 bis 98 Gew.-% und die Menge des Bestandteils (b) etwa 2
10 bis 98 Gew.-%, und noch stärker bevorzugt beträgt die Menge des Bestandteils (a) etwa 5 bis 95 Gew.-% und die Menge des Bestandteils (b) etwa 5 bis 95 Gew.-%. Der Gehalt des vorstehend beschriebenen Bestandteils (g) beträgt üblicherweise etwa 0.01 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise etwa 0.01 bis 4.5 Gew.-%, noch stärker bevorzugt etwa 0.01 bis 4 Gew.-%, pro 100 Gew.-% der Gesamtmenge der Bestandteile (a) und (b). Wenn die Menge des Bestandteils (g) zu gering ist, kann die endgültig erhaltene Copolymermasse auf Olefinbasis nicht ausreichende Witterungsbeständigkeit aufweisen; und wenn die Menge des Bestandteils (g) zu hoch ist, verliert die Masse Transparenz, und ein Ausbluten von Lichtabsorptionsmittel kann auftreten.

In üblichen Copolymermassen auf Olefinbasis verwendete Zusätze können bei Bedarf zur Copolymermasse auf Olefinbasis gegeben oder in ihr enthalten sein. Als solche Zusätze können zum Beispiel ein Weichmacher, wie Phthalat und dgl.; Kautschukerweicher; Füllstoffe oder Verstärkungsmittel wie Siliciumdioxid, Talkum, Glasfaser und dgl.; weiter
20 Antioxidationsmittel, Antistatikmittel, Flammverzögerungsmittel, Gleitmittel, Formlösemittel, Farbmittel, Pigment, Keimbildner und dgl.; und z. B. Gemische davon aufgeführt werden. Weiter können kautschukartige Polymere, wie SBR, NBR, BR, EPDM, EPR, NR, IR, 1,2-Polybutadien, AR, CR, IIR und dgl. bei Bedarf ebenfalls zugegeben werden.

Die Copolymermasse auf Olefinbasis kann bei Bedarf auch einer Vulkanisation, wie Schwefelvulkanisation, Peroxidvulkanisation, Metallionvulkanisation, Silanvulkanisation, Harzvulkanisation und dgl., mit einem herkömmlichen Verfahren unterzogen werden.

Die Copolymermasse auf Olefinbasis wirkt auch als Modifikator für ein thermoplastisches Harz. Beispiele eines solchen thermoplastischen Harzes schließen Polyesterharz, wie ein Polyethylenterephthalatharz, Polybutylenterephthalatharz; Polyphenylenoxidharz, Harz auf Polyacetalbasis, Harz auf Polyamidbasis, Harz auf Polycarbonatbasis und dgl. ein, und unter ihnen sind ein Polybutylenterephthalatharz und ein Polyphenylenoxidharz bevorzugt.

30 Zum Erhalt der Copolymermasse auf Olefinbasis können die vorstehend beschriebenen Bestandteile vorteilhafterweise unter Verwendung einer üblichen Knetvorrichtung, zum Beispiel einer Kautschukmühle, einem Brabender-Mischer, Banbury-Mischer, Knetwerk, Doppelschneckenextruder und dgl., geknetet werden. Als Knetvorrichtung kann jede Apparatur des geschlossenen Typs und offenen Typs verwendet werden, und eine Apparatur des geschlossenen Typs, die in Verbindung mit einem Inertgas verwendet werden kann, ist bevorzugt. Die Knettemperatur ist eine Temperatur, bei der alle gemischten aufbauenden Bestandteile geschmolzen sind und beträgt üblicherweise etwa 160 bis 250°C, vorzugsweise etwa 180 bis 240°C. Die Knetdauer kann nicht allgemein festgelegt werden, da sie von der Art und Menge der gemischten aufbauenden Bestandteile und der Art der Knetvorrichtung abhängt. Wenn eine Knetvorrichtung, wie ein Knetwerk, Banbury-Mischer und dgl., verwendet wird, beträgt die Knetdauer etwa 3 bis 10 Minuten. Bei dem Knetverfahren können die aufbauenden Bestandteile auf einmal geknetet werden, oder es kann ein mehrfach aufgeteiltes Knetverfahren verwendet werden, bei dem, nachdem ein Teil der aufbauenden Bestandteile geknetet ist, die restlichen aufbauenden Bestandteile zugegeben werden und das Kneten der aufbauenden Bestandteile fortgesetzt wird.

Die Copolymermasse auf Olefinbasis kann mit herkömmlich bekannten Verfahren, wie ein Extrusionsformverfahren, Spritzformverfahren, Hohlformverfahren, Kompressionsformverfahren, Kalanderverfahren und dgl., zu einem praktisch anwendbaren geformten Gegenstand verarbeitet werden. Der so erhaltene geformte Gegenstand kann einer
45 Verarbeitungsbehandlung, wie Anstreichen und Plattieren, unterzogen werden.

Die Copolymermasse auf Olefinbasis kann in verschiedenen Bereichen unter Ausnutzung der ausgezeichneten Witterungsbeständigkeitseigenschaften, Transparenz, Hitzebeständigkeit, Schlagfestigkeit, Verarbeitbarkeit, Weichheit, Niedertemperatureigenschaften, Temperaturabhängigkeit, Verträglichkeit, Streichbarkeit, Bedruckbarkeit, Heißstempelleigenschaften, Tiefzieheigenschaften, Heißwasserbeständigkeit, Kautschukelastizität, Kautschukgefühls, Geschmeidigkeit, Gleitbeständigkeit, Beständigkeit gegen Beanspruchungsbruch und dgl. verwendet und dabei verarbeitet werden. Zum Beispiel kann die vorliegende Masse auf Platten, wie ein Tablett für Fleisch und frischen Fisch, Verpackung für Obst und Gemüse, Behälter für gefrorene Nahrung und dgl., durch ihre ausgezeichnete Zugeigenschaft, Hitzebeständigkeit, Biegsamkeit, Transparenz, Heißsiegelbarkeit und Ölbeständigkeit; Folien, wie Nahrungsverpackung, tägliche allgemeine Verkaufsverpackung, Verpackung von Industriematerial, verschiedene Kautschukprodukte, Harzprodukte, 55 Kleidung, Laminat von z. B. Lederprodukten und dgl. und für Windeln verwendetes Dehnungsband und dgl., durch ihre ausgezeichnete Witterungsbeständigkeitseigenschaft, Hitzebeständigkeit, Transparenz, Heißsiegelbarkeit und Biegsamkeit; Industrieschlauch, Rohre, Riemen und dgl. durch ihre ausgezeichnete Hitzebeständigkeit, Ölbeständigkeit, Biegsamkeit, Transparenz und Zugeigenschaft; Schuhe, wie Sportschuhe, Freizeitschuhe, Modesandalen, Lederschuhe und dgl., durch ihre ausgezeichnete Witterungsbeständigkeitseigenschaft, Biegsamkeit und Zugeigenschaft; Gehäuse durch ihre ausgezeichnete Witterungsbeständigkeit, Transparenz und Zugeigenschaft; elektrische Haushaltsgeräte, wie ein Fernsehgerät, eine Stereoanlage, Waschmaschine und dgl., durch ihre ausgezeichnete Witterungsbeständigkeitseigenschaft, Zugeigenschaft und Transparenz; Kraftfahrzeuginnen- und -außenteile, wie Stoßstangenteile, Kernfüllungen, Seitendichtungen und dgl., durch ihre ausgezeichnete Witterungsbeständigkeitseigenschaft, Zugeigenschaft und Hitzebeständigkeit; Haftmittel durch ihre ausgezeichnete Witterungsbeständigkeitseigenschaft und Hitzebeständigkeit; medizinische Beutel durch ihre ausgezeichnete Biegsamkeit, Transparenz, Heißsiegelbarkeit, Hitzebeständigkeit und Zugeigenschaften; medizinische Rohre und Katheter durch ihre ausgezeichnete Biegsamkeit, Hitzebeständigkeit, Heißsiegelbarkeit und Zugeigenschaft; Spritzendichtung und Kautschukkolben durch ihre ausgezeichnete Biegsamkeit und Hitzebeständigkeit; verschiedene Hygieneprodukte durch ihre ausgezeichnete Biegsamkeit, Transparenz und Zugeigenschaft.

genschaft; Vermischmaterialien von Asphalt, wie Straßenbelag, wasserdichte Platten, Rohrleitungsbeschichtungen und dgl., durch ihre ausgezeichnete Biegsamkeit, Witterungsbeständigkeitseigenschaft und Hitzebeständigkeit; breite Anwendungen, wie andere tägliche Güter, Freizeitartikel, Spielzeug, Schreibwaren, Industriematerialien, medizinische Instrumente und dgl. durch ihre ausgezeichnete Witterungsbeständigkeit, Biegsamkeit, Hitzebeständigkeit und Zugeigenschaft angewandt werden.

Die Erfindung betrifft auch eine Copolymermasse auf Olefinbasis, umfassend (a) ein Copolymer auf Olefinbasis, erhalten durch Copolymerisation von zwei oder mehreren Olefinen, wobei die Olefine ausgewählt sind aus Ethylen, Propylen und α -Olefinen mit 4 bis 20 Kohlenstoffatomen und die Gesamtzahl der Kohlenstoffatome der ausgewählten Olefine 6 oder mehr beträgt, und den Bestandteil (h), der den Bestandteil (f-1) und den Bestandteil (b) und/oder den folgenden Bestandteil (h-1) umfaßt.

(h-1): Ein Polymer auf Ethylenbasis mit einem Ethylengehalt von etwa 90 mol.-% oder mehr.

Der Bestandteil (a) ist ein Copolymer auf Olefinbasis, erhalten durch Copolymerisation von zwei oder mehreren Olefinen, wobei die Olefine ausgewählt sind aus Ethylen, Propylen und α -Olefinen mit 4 bis 20 Kohlenstoffatomen und die Gesamtzahl der Kohlenstoffatome der ausgewählten Olefine 6 oder mehr beträgt.

Es ist erforderlich, daß die Gesamtzahl der Kohlenstoffatome der ausgewählten Olefine 6 oder mehr beträgt. Wenn Olefine so gewählt werden, daß die Gesamtzahl der Kohlenstoffatome geringer als 6 ist, weist ein geformter Gegenstand, der unter Verwendung der erhaltenen Copolymermasse auf Olefinbasis erhalten wird, eine geringe Biegsamkeit auf. Der Gehalt an Ethylen als Olefin im Bestandteil (a) beträgt vorzugsweise etwa 90 mol.-% oder weniger, um eine Verbesserung der Biegsamkeit der Copolymermasse auf Olefinbasis zu bewirken. Wenn der Gehalt nicht innerhalb des vorstehend beschriebenen Bereichs liegt, kann ein unter Verwendung der erhaltenen Copolymermasse auf Olefinbasis erhaltener geformter Gegenstand eine geringe Biegsamkeit aufweisen, da das Copolymer auf Olefinbasis einen von einer Methylenkette abgeleiteten Kristall enthält.

Die α -Olefine mit 4 bis 20 Kohlenstoffatomen und Kombinationen davon schließen die für den Bestandteil (a) beschriebenen ein.

Der Bestandteil (a) ist vorzugsweise ein Copolymer auf Olefinbasis, erhalten durch Copolymerisation eines cyclischen Olefins und zwei oder mehrere Olefine, wobei die Olefine ausgewählt sind aus Ethylen, Propylen und α -Olefinen mit 4 bis 20 Kohlenstoffatomen und die Gesamtzahl der Kohlenstoffatome der ausgewählten Olefine 6 oder mehr beträgt und hier die vorstehend beschriebenen "zwei oder mehreren Olefine" und das "cyclische Olefin" voneinander verschiedene Einheiten sind.

Die bevorzugten cyclischen Olefine schließen die für den Bestandteil (a) beschriebenen ein.

Der Gehalt des cyclischen Olefins im Bestandteil (a) beträgt vorzugsweise etwa 0.01 bis 20 mol.-%, stärker bevorzugt etwa 0.05 bis 15 mol.-%, noch stärker bevorzugt etwa 0.1 bis 10 mol.-% und insbesondere bevorzugt etwa 0.15 bis 5 mol.-%. Wenn der Gehalt des cyclischen Olefins zu gering ist, kann ein geformter Gegenstand, der unter Verwendung der erhaltenen Copolymermasse auf Olefinbasis erhalten wird, eine geringe Hitzebeständigkeit aufweisen, andererseits kann, wenn der Gehalt des cyclischen Olefins zu hoch ist, das Verhältnis zwischen mechanischer Festigkeit und Biegsamkeit eines geformten Gegenstandes, der unter Verwendung der erhaltenen Copolymermasse auf Olefinbasis erhalten wird, unausgewogen sein.

Als Olefin im Bestandteil (a) können Propylen oder Ethylen und Propylen darin enthalten sein.

Der Gehalt an Ethylen als Olefin im Bestandteil (a) beträgt vorzugsweise etwa 90 mol.-% oder weniger, stärker bevorzugt etwa 80 mol.-% oder weniger, noch stärker bevorzugt etwa 70 mol.-% oder weniger, insbesondere bevorzugt etwa 60 mol.-% oder weniger und am stärksten bevorzugt etwa 50 mol.-% oder weniger, um eine Verbesserung der Biegsamkeit der Copolymermasse auf Olefinbasis zu bewirken. Wenn der Gehalt nicht innerhalb des vorstehend beschriebenen Bereichs liegt, kann das Copolymer auf Olefinbasis einen von einer Methylenkette abgeleiteten Kristall enthalten, und ein unter Verwendung der erhaltenen Copolymermasse auf Olefinbasis erhaltener geformter Gegenstand kann eine geringe Biegsamkeit aufweisen.

Andererseits beträgt, wenn Niedertemperaturbeständigkeit insbesondere erforderlich ist, der Gehalt an Propylen im Bestandteil (a) vorzugsweise etwa 90 mol.-% oder weniger, stärker bevorzugt etwa 80 mol.-% oder weniger, noch stärker bevorzugt etwa 70 mol.-% oder weniger, insbesondere bevorzugt etwa 60 mol.-% oder weniger und am stärksten bevorzugt etwa 50 mol.-% oder weniger. Wenn der Gehalt nicht innerhalb des vorstehend beschriebenen Bereichs liegt, kann ein unter Verwendung der erhaltenen Copolymermasse auf Olefinbasis erhaltener geformter Gegenstand eine geringe Schlagfestigkeit bei niedrigeren Temperaturen aufweisen.

Vorzugsweise erfüllt der Bestandteil (a) die folgende Formel:

$$[y/(x+y)] \geq 0.2,$$

stärker bevorzugt die Formel:

$$[y/(x+y)] \geq 0.3,$$

noch stärker bevorzugt die Formel:

$$[y/(x+y)] \geq 0.4,$$

und insbesondere bevorzugt die Formel:

$$[y/(x+y)] \geq 0.5$$

(wobei x den Gehalt (mol.-%) von Ethylen im Bestandteil (a) darstellt und y den Gehalt (mol.-%) der α -Olefine mit 4 bis 20 Kohlenstoffatomen im Bestandteil (a) darstellt).

5 Wenn die vorstehend beschriebene Formel nicht erfüllt wird, kann ein unter Verwendung der erhaltenen Copolymermasse auf Olefinbasis erhaltener geformter Gegenstand eine geringe Biegsamkeit besitzen.

Der Bestandteil (a) weist eine Grenzviskosität $[\eta]$, gemessen unter Verwendung von Tetralin als Lösungsmittel bei einer Temperatur von 135°C, von vorzugsweise etwa 0.3 bis 10, stärker bevorzugt etwa 0.5 bis 7, noch stärker bevorzugt etwa 0.7 bis 5, auf. Wenn die Grenzviskosität zu gering ist, kann ein unter Verwendung der erhaltenen Copolymermasse auf Olefinbasis erhaltener geformter Gegenstand eine geringe mechanische Festigkeit aufweisen. Ähnlich kann, wenn die Grenzviskosität zu hoch ist, ein unter Verwendung der erhaltenen Copolymermasse auf Olefinbasis erhaltener geformter Gegenstand eine geringe Biegsamkeit besitzen. Das Verfahren zum Messen der Grenzviskosität $[\eta]$ ist das gleiche wie das für den Bestandteil (a) beschriebene.

Der Bestandteil (a) weist vorzugsweise eine Molekulargewichtsverteilung (M_w/M_n), gemessen mit Gelpermeationsschromatographie (GPC), von etwa 3 oder weniger auf. Wenn die Molekulargewichtsverteilung zu breit ist, kann, wenn das Copolymer als Modifikator verwendet wird, die erhaltene Copolymermasse auf Olefinbasis eine geringe Biegsamkeit aufweisen. Das Verfahren zum Messen der Molekulargewichtsverteilung ist das gleiche wie das für Bestandteil (a) beschriebene.

20 Vorzugsweise weist der Bestandteil (a) weder einen Peak von 1 J/g oder mehr, bezogen auf das Schmelzen eines Kristalls, noch einen Peak von 1 J/g oder mehr, bezogen auf die Kristallisation, bei Messen mit Differentialscanningkalorimetrie (DSC), auf. Wenn ein solcher Peak vorhanden ist, kann ein unter Verwendung der erhaltenen Copolymermasse auf Olefinbasis erhaltener geformter Gegenstand eine geringe Biegsamkeit besitzen. Das Meßverfahren mit Differentialscanningkalorimetrie ist das gleiche wie das für Bestandteil (a) beschriebene.

Der Bestandteil (a) kann unter Verwendung eines bekannten Ziegler-Natta-Katalysators oder Katalysators auf Metalloccenbasis hergestellt werden. Ein Katalysator auf Metalloccenbasis wird bevorzugt verwendet, da ein Copolymer mit hohem Molekulargewicht, enger Molekulargewichtsverteilung und enger Zusammensetzungsverteilung erhalten wird. Als Katalysator auf Metalloccenbasis können Komplexe eines Übergangsmetalls der Gruppe IVA bis Gruppe VIA des Periodensystems aufgeführt werden, die mindestens ein Cyclopentadienylgerüst enthalten. Als spezielles Beispiel des Katalysators auf Metalloccenbasis können zum Beispiel die in JP-A-9-12635 und 9-151205 beschriebenen Katalysatoren auf Metalloccenbasis aufgeführt werden, auf die hier vollständig Bezug genommen wird.

Inbesondere ist in dem Bestandteil (a) bevorzugt, daß die Konfiguration von Propylen und/oder der α -Olefinseitenkette mit 4 bis 20 Kohlenstoffatomen ataktische Struktur aufweist. Wenn sie keine ataktische Struktur aufweist, kann, wenn das Copolymer als Modifikator verwendet wird, die erhaltene Copolymermasse auf Olefinbasis eine geringe Biegsamkeit aufweisen. Um ataktische Stereoregularität im Copolymer bereitzustellen, können zwei oder mehrere Olefine, wobei die Olefine ausgewählt sind aus Ethylen, Propylen und α -Olefinen mit 4 bis 20 Kohlenstoffatomen und die Gesamtzahl der Kohlenstoffatome der ausgewählten Olefine 6 oder mehr beträgt, und ein cyclisches Olefin in Gegenwart eines Komplexes eines Übergangsmetalls der Gruppe IVA bis Gruppe VIA im Periodensystem, der mindestens ein Cyclopentadienylgerüst enthält und nichtstereospezifische Struktur aufweist, zur Herstellung des Copolymers copolymerisiert werden. Der Komplex eines Übergangsmetalls mit einer nichtstereospezifischen Struktur bedeutet einen Komplex, der weder Cs-Antipode noch Cn-Antipode umfaßt (n stellt eine ganze Zahl von 1 oder mehr dar).

40 Weiter kann der Bestandteil (a) optimal durch Copolymerisation von zwei oder mehreren Olefinen, wobei die Olefine aus Ethylen, Propylen und α -Olefinen mit 4 bis 20 Kohlenstoffatomen ausgewählt sind und die Gesamtzahl der Kohlenstoffatome der ausgewählten Olefine 6 oder mehr beträgt, und eines cyclischen Olefins in Gegenwart eines Katalysators zur Olefinpolymerisation, bestehend aus Bestandteil (A), (B) und/oder (C), der für Bestandteil (a) beschrieben ist, hergestellt werden.

Spezielle Beispiele, verwendete Mengen und Verfahren zur Verwendung der Bestandteile (A), (B) und (C) schließen jene im Abschnitt für den Bestandteil (a) beschriebenen ein.

Als spezielles Beispiel des Bestandteils (b) kann der Bestandteil (b), wie vorstehend in der gegenwärtigen Offenbarung der Erfindung angegeben, aufgeführt werden.

50 Als spezielles Beispiel des Bestandteils (f-1) kann der Bestandteil (f-1), wie vorstehend in der gegenwärtigen Offenbarung der Erfindung angegeben, aufgeführt werden.

Als spezielles Beispiel des Bestandteils (h-1) kann der Bestandteil (h-1), wie vorstehend in der gegenwärtigen Offenbarung der Erfindung angegeben, aufgeführt werden.

Wenn von der Copolymermasse auf Olefinbasis, die die Bestandteile (a) und (h) enthält, verlangt wird, daß sie ausgezeichnete Schmelzbindeeigenschaften aufweist und hohe Haftfestigkeit gegenüber sowohl vulkanisiertem Kautschuk auf Olefinbasis als auch nicht vulkanisiertem Kautschuk auf Olefinbasis zeigt, um daran zu haften, wird bevorzugt, daß eine Copolymermasse auf Olefinbasis etwa 1 bis 80 Gew.-% des Bestandteils (a), etwa 5 bis 89 Gew.-% des vorstehend beschriebenen Bestandteils (f-1), etwa 5 bis 89 Gew.-% des Bestandteils (b) und/oder des vorstehend beschriebenen Bestandteils (h-1) und etwa 1 bis 50 Gew.-% des folgenden Bestandteils (o) aufweist, der Bestandteil (a) eine Grenzviskosität $[\eta]$, gemessen unter Verwendung von Tetralin als Lösungsmittel bei einer Temperatur von 135°C, von etwa 0.5 bis 10 aufweist und der Ethylengehalt des Bestandteils (f-1) geringer als etwa 90 mol.-% ist, wobei die Gesamtmenge der Bestandteile (a), (f-1), (b) und/oder (h-1) und (o) 100 Gew.-% beträgt.

65 (o): Ein amorphes Polymer auf α -Olefinbasis mit einer Grenzviskosität $[\eta]$ von weniger als etwa 0.5, gemessen unter Verwendung von Tetralin als Lösungsmittel bei einer Temperatur von 135°C.

Der Bestandteil (f-1) in der Copolymermasse auf Olefinbasis mit ausgezeichneten Schmelzbindungseigenschaften, die ausgezeichnete Haftfestigkeit gegenüber sowohl vulkanisiertem Kautschuk auf Olefinbasis als auch nicht vulkanisiertem

Kautschuk auf Olefinbasis zeigt, um daran zu haften, ist ein statistischer Copolymerkautschuk aus Ethylen-Propylen (und nichtkonjugiertem Dien), von dem der Ethylengehalt geringer als etwa 90 mol.-% ist.

Als spezielle Beispiele des Bestandteils (f-1) in der Copolymermasse auf Olefinbasis kann der Bestandteil (f-1) wie vorstehend angegeben aufgeführt werden.

Der Bestandteil (o) ist ein amorphes Polymer auf α -Olefinbasis mit einer Grenzviskosität $[\eta]$ von weniger als etwa 0.5, gemessen unter Verwendung von Tetralin als Lösungsmittel bei einer Temperatur von 135°C.

Das amorphe Polymer auf α -Olefinbasis (o) ist ein Polymer, das ein amorphes Homopolymer eines α -Olefins mit 3 oder mehr Kohlenstoffatomen oder ein amorphes Copolymer umfaßt, das das α -Olefin als Hauptbestandteil enthält, und weist eine Kristallinität, gemessen mit Röntgenstreuung von weniger als etwa 50% auf.

Die Grenzviskosität $[\eta]$ des Bestandteils (o), gemessen unter Verwendung von Tetralin als Lösungsmittel bei einer Temperatur von 135°C, ist geringer als etwa 0.5, vorzugsweise etwa 0.01 bis 0.45, insbesondere bevorzugt etwa 0.02 bis 0.4. Wenn die Grenzviskosität zu gering ist, kann ein unter Verwendung der erhaltenen Copolymermasse auf Olefinbasis erhaltener geformter Gegenstand eine geringe mechanische Festigkeit aufweisen. Andererseits kann, wenn die Grenzviskosität zu hoch ist, die Haftfestigkeit zwischen der erhaltenen Copolymermasse auf Olefinbasis und einem daran zu befestigenden Material geringer werden.

Die Kristallinität des Bestandteils (o) beträgt vorzugsweise etwa 30% oder weniger, insbesondere bevorzugt etwa 20% oder weniger. Wenn die Kristallinität zu hoch ist, kann die Haftfestigkeit zwischen der erhaltenen Copolymermasse auf Olefinbasis und einem daran zu befestigenden Material geringer werden.

Das Zahlenmittel des Molekulargewichts des Bestandteils (o) beträgt üblicherweise etwa 1000 bis 20 000, vorzugsweise etwa 1500 bis 15 000. Wenn das Zahlenmittel des Molekulargewichts zu gering ist, kann die erhaltene Copolymermasse auf Olefinbasis eine geringe mechanische Festigkeit aufweisen, ähnlich kann, wenn das Zahlenmittel des Molekulargewichts zu hoch ist, die Haftfestigkeit zwischen der erhaltenen Copolymermasse auf Olefinbasis und einem daran zu befestigenden Material geringer werden. Die Schmelzviskosität bei 190°C des Bestandteils (o) beträgt üblicherweise etwa 50 000 cps oder weniger, vorzugsweise etwa 100 bis 30 000 cps, insbesondere bevorzugt etwa 200 bis 20 000 cps. Wenn die Schmelzviskosität zu gering ist, kann die erhaltene Copolymermasse auf Olefinbasis eine geringe mechanische Festigkeit besitzen, andererseits kann, wenn die Schmelzviskosität zu hoch ist, die Haftfestigkeit zwischen der erhaltenen Copolymermasse auf Olefinbasis und einem daran zu befestigenden Material geringer werden.

Als spezielle Beispiele des α -Olefins im Bestandteil (o) können Propylen, 1-Buten, 1-Penten, 3-Methyl-1-buten, 1-Hexen, 3-Methyl-1-penten, 4-Methyl-1-penten, 3-Ethyl-1-penten, 1-Octen, 1-Decen, 1-Undecen und dgl. aufgeführt werden. Als spezielle Beispiele des Bestandteils (o) werden amorphe Homopolymere, wie ein ataktisches Polypropylen, ataktisches Poly-1-buten und dgl.; amorphe Copolymere mit einem anderen Olefin (zum Beispiel Ethylen, 1-Buten, 1-Penten, 1-Hexen, 4-Methyl-1-penten, 1-Octen, 1-Decen und dgl.), die Propylen als Hauptbestandteil enthalten, amorphe Copolymere mit einem anderen Olefin (zum Beispiel Ethylen, Propylen, 1-Penten, 1-Hexen, 4-Methyl-1-penten, 1-Octen, 1-Decen und dgl.) aufgeführt, die 1-Buten als Hauptbestandteil enthalten. Unter diesen amorphen Polymeren auf Olefinbasis sind ein ataktisches Polypropylen, amorphes Propylen/Ethylen-Copolymer, amorphes Propylen/1-Buten-Copolymer bevorzugt. Als vorstehend beschriebenes amorphes Copolymer auf Olefinbasis können Copolymere des statistischen Typs oder Copolymere des Blocktyps, erhalten durch eine Mehrschrittpolymerisation, aufgeführt werden. Im Fall dieses Copolymers des Blocktyps ist erforderlich, daß die Bindungsstruktur einer α -Olefineinheit, wie Propylen, 1-Buten und dgl., die der Hauptbestandteil wird, ataktische Struktur aufweist. Wenn das amorphe Copolymer ein Copolymer eines α -Olefins mit 3 oder mehr Kohlenstoffatomen mit Ethylen ist, beträgt der Gehalt des α -Olefins vorzugsweise etwa 50 mol.-% oder mehr und insbesondere bevorzugt etwa 60 mol.-% oder mehr. Das Polymer und Copolymer können durch ein Gasphasenpolymerisationsverfahren, Massepolymerisationsverfahren und Lösungspolymerisationsverfahren oder durch ein Mehrschrittpolymerisationsverfahren, erhalten durch irgendeine Kombination davon, hergestellt werden. Das ataktische Polypropylen kann als Nebenprodukt im Verfahren zur Herstellung eines Polypropylens als kristallines Polymer auf Olefinbasis erhalten werden.

Weiter umfaßt die Masse vorzugsweise etwa 5 bis 70 Gew.-% des Bestandteils (a), etwa 15 bis 80 Gew.-% des Bestandteils (f-1), etwa 8 bis 70 Gew.-% des Bestandteils (b) und/oder des Bestandteils (h-1) und etwa 3 bis 40 Gew.-% des Bestandteils (o).

Wenn die Menge des Bestandteils (a) zu gering ist, kann die erhaltene Copolymermasse auf Olefinbasis eine geringe Biegsamkeit aufweisen, ähnlich kann, wenn die Menge des Bestandteils (a) zu hoch ist, die erhaltene Copolymermasse auf Olefinbasis eine geringe mechanische Festigkeit besitzen. Wenn die Menge des Bestandteils (f-1) zu gering ist, kann die erhaltene Copolymermasse auf Olefinbasis eine geringe Biegsamkeit aufweisen, ähnlich kann, wenn die Menge des Bestandteils (f-1) zu hoch ist, die erhaltene Copolymermasse auf Olefinbasis eine geringe mechanische Festigkeit und Fließfähigkeit besitzen. Wenn die Mengen der Bestandteile (b) und (h-1) zu gering sind, kann die erhaltene Copolymermasse auf Olefinbasis eine geringe mechanische Festigkeit und Hitzebeständigkeit aufweisen, außerdem kann, wenn die Mengen der Bestandteile (b) und (h-1) zu hoch sind, die erhaltene Copolymermasse auf Olefinbasis eine, geringe Biegsamkeit aufweisen. Wenn die Menge des Bestandteils (o) zu gering ist, kann die Schmelzbindungseigenschaft zwischen der erhaltenen Copolymermasse auf Olefinbasis und einem daran zu befestigenden Material gering sein, andererseits kann, wenn die Menge des Bestandteils (o) zu hoch ist, die erhaltene Copolymermasse auf Olefinbasis eine geringe mechanische Festigkeit haben.

Die Copolymermasse auf Olefinbasis kann eine Copolymermasse auf Olefinbasis sein, die etwa 1 bis 200 Gew.-Teile des vorstehend beschriebenen Bestandteils (n) pro 100 Gew.-Teile der Gesamtmenge der Bestandteile (a), (f-1), (b) und (h-1), umfaßt.

Als Bestandteil (n) in der Copolymermasse auf Olefinbasis kann der Bestandteil (n), wie vorstehend in der vorliegenden Offenbarung der Erfindung angegeben, verwendet werden.

Unter Verwendung des Bestandteils (n) in einer Menge im vorstehend beschriebenen Bereich kann eine Wirkung erzielt, so daß die Verarbeitbarkeit, Fließfähigkeit und Biegsamkeit weiter verbessert werden. Wenn die Menge des Bestandteils (n) zu hoch ist, tritt wahrscheinlich eine Verringerung in der mechanischen Festigkeit, Ausbluten eines Weich-

machers, Fehldispersieren beim Kneten der Bestandteile (o), (f-1), (b) und/oder (h-1) auf.

Zu der Copolymermasse auf Olefinbasis können Zusätze, wie ein Antioxidationsmittel, Antistatistikmittel, Witterungsbeständigkeitsmittel, UV-Absorptionsmittel, Gleitmittel, Farbmittel, Dispergiermittel und dgl.; Farbmittel, wie Ruß; Füllstoffe, wie Glasfaser, Kohlenstofffaser, Metallfaser, Aramidfaser, Glasperlen, Asbest, Glimmer, Calciumcarbonat, Kaliumtitanatwhisker, Talkum, Bariumsulfat, Glasflocken und dgl.; und andere kautschukartige Polymere oder thermoplastische Harze und dgl. geeigneterweise als zusätzliche Bestandteile zusätzlich zu den vorstehend beschriebenen Bestandteilen gegeben werden.

Zum Erhalt der Copolymermasse auf Olefinbasis können die wesentlichen Bestandteile (a), (f-1), (b) und/oder (h-1) und der Bestandteil (n), der bei Bedarf verwendet wird, und die gegebenenfalls verwendeten zusätzlichen Bestandteile vorteilhafterweise unter Verwendung einer üblichen Knetvorrichtung, zum Beispiel einer Kautschukmühle, einem Brabender-Mischer, Banbury-Mischer, Knetwerk, Doppelschneckenextruder und dgl., geknetet werden. Als Knetvorrichtung kann jede Apparatur des geschlossenen Typs und offenen Typs verwendet werden, und eine Apparatur des geschlossenen Typs, die in Verbindung mit einem Inertgas verwendet werden kann, ist bevorzugt. Die Knettemperatur ist eine Temperatur, bei der alle gemischten aufbauenden Bestandteile geschmolzen sind, und beträgt üblicherweise etwa 160 bis 250°C, vorzugsweise etwa 180 bis 240°C. Die Knetdauer kann nicht allgemein festgelegt werden, da sie von der Art und Menge der gemischten aufbauenden Bestandteile und der Art der Knetvorrichtung abhängt. Wenn eine Knetvorrichtung, wie ein Knetwerk, Banbury-Mischer und dgl., verwendet wird, beträgt die Knetdauer etwa 3 bis 10 Minuten. Bei dem Knetverfahren können die aufbauenden Bestandteile auf einmal geknetet werden, oder es kann ein mehrfach aufgeteiltes Knetverfahren verwendet werden, bei dem, nachdem ein Teil der aufbauenden Bestandteile geknetet ist, die restlichen aufbauenden Bestandteile zugegeben werden und das Kneten der aufbauenden Bestandteile fortgesetzt wird.

Die erfindungsgemäße Copolymermasse auf Olefinbasis, die ausgezeichnete Schmelzbindungseigenschaft aufweist und hohe Haftfestigkeit gegenüber sowohl vulkanisiertem Kautschuk auf Olefinbasis als auch nicht vulkanisiertem Kautschuk auf Olefinbasis zeigt, kann als Kraftfahrzeuginnen- und -außen-ausstattung, für Teile, wie eine Verpackung, Gehäuse und dgl. von schwach elektrischen Teilen, Industrieteile und wasserdichte Teile und dgl. verwendet werden, bei denen herkömmliche Harze auf Basis von weichem Vinylchlorid verwendet wurden.

Die Erfindung betrifft auch eine Copolymermasse auf Olefinbasis, umfassend (a) ein Copolymer auf Olefinbasis, erhalten durch Copolymerisation von zwei oder mehreren Olefinen, wobei die Olefine ausgewählt sind aus Ethylen, Propylen und α -Olefinen mit 4 bis 20 Kohlenstoffatomen und die Gesamtzahl der Kohlenstoffatome der ausgewählten Olefine 6 oder mehr beträgt,

und den Bestandteil (i), der den Bestandteil (b) und (f-2) einen anorganischen Füllstoff umfaßt.

Der Bestandteil (a) ist ein Copolymer auf Olefinbasis, erhalten durch Copolymerisation von zwei oder mehreren Olefinen, wobei die Olefine ausgewählt sind aus Ethylen, Propylen und α -Olefinen mit 4 bis 20 Kohlenstoffatomen und die Gesamtzahl der Kohlenstoffatome der ausgewählten Olefine 6 oder mehr beträgt.

Es ist erforderlich, daß die Gesamtzahl der Kohlenstoffatome der ausgewählten Olefine 6 oder mehr beträgt. Wenn Olefine so gewählt werden, daß die Gesamtzahl der Kohlenstoffatome geringer als 6 ist, weist ein geformter Gegenstand, der unter Verwendung der erhaltenen Copolymermasse auf Olefinbasis erhalten wird, eine geringe Schlagfestigkeit auf.

Die α -Olefine mit 4 bis 20 Kohlenstoffatomen und Kombinationen davon schließen die für den Bestandteil (a) beschriebenen ein.

Der Bestandteil (a) ist vorzugsweise ein Copolymer auf Olefinbasis, erhalten durch Copolymerisation eines cyclischen Olefins und zwei oder mehrerer Olefine, wobei die Olefine ausgewählt sind aus Ethylen, Propylen und α -Olefinen mit 4 bis 20 Kohlenstoffatomen und die Gesamtzahl der Kohlenstoffatome der ausgewählten Olefine 6 oder mehr beträgt, und hier die vorstehend beschriebenen "zwei oder mehreren Olefine" und das "cyclische Olefin" voneinander verschiedene Einheiten sind.

Die bevorzugten cyclischen Olefine schließen die für den Bestandteil (a) beschriebenen ein.

Der Gehalt des cyclischen Olefins im Bestandteil (a) beträgt vorzugsweise etwa 0.01 bis 20 mol.-%, stärker bevorzugt etwa 0.05 bis 15 mol.-%, noch stärker bevorzugt etwa 0.1 bis 10 mol.-%, insbesondere bevorzugt etwa 0.15 bis 5 mol.-%. Wenn der Gehalt des cyclischen Olefins zu gering ist, kann ein geformter Gegenstand, der unter Verwendung der erhaltenen Copolymermasse auf Olefinbasis erhalten wird, ein schlechtes Aussehen besitzen, ähnlich kann, wenn der Gehalt des cyclischen Olefins zu hoch ist, ein geformter Gegenstand, der unter Verwendung der erhaltenen Copolymermasse auf Olefinbasis erhalten wird, eine geringe Schlagfestigkeit aufweisen.

Als Olefin im Bestandteil (a) können Propylen oder Ethylen und Propylen darin enthalten sein.

Der Gehalt an Ethylen als Olefin im Bestandteil (a) beträgt vorzugsweise etwa 90 mol.-% oder weniger, stärker bevorzugt etwa 80 mol.-% oder weniger, noch stärker bevorzugt etwa 70 mol.-% oder weniger, insbesondere bevorzugt etwa 60 mol.-% oder weniger und am stärksten bevorzugt etwa 50 mol.-% oder weniger, um eine Verbesserung der Schlagfestigkeit und Niedertemperaturbeständigkeit der Copolymermasse auf Olefinbasis zu bewirken. Wenn der Gehalt nicht innerhalb des vorstehend beschriebenen Bereichs liegt, kann das Copolymer auf Olefinbasis einen von einer Methylenkette abgeleiteten Kristall enthalten, und das Verhältnis zwischen Schlagfestigkeit und Steifigkeit eines unter Verwendung der erhaltenen Copolymermasse auf Olefinbasis erhaltenen geformten Gegenstandes kann unausgewogen sein und insbesondere kann seine Schlagfestigkeit bei niedrigeren Temperaturen gering sein.

Andererseits beträgt, wenn Niedertemperaturbeständigkeit insbesondere erforderlich ist, der Gehalt an Propylen im Bestandteil (a) vorzugsweise etwa 90 mol.-% oder weniger, stärker bevorzugt etwa 80 mol.-% oder weniger, noch stärker bevorzugt etwa 70 mol.-% oder weniger, insbesondere bevorzugt etwa 60 mol.-% oder weniger und am stärksten bevorzugt etwa 50 mol.-% oder weniger. Wenn der Gehalt nicht innerhalb des vorstehend beschriebenen Bereichs liegt, kann ein unter Verwendung der erhaltenen Copolymermasse auf Olefinbasis erhaltener geformter Gegenstand eine geringe Schlagfestigkeit bei niedrigeren Temperaturen aufweisen.

Vorzugsweise erfüllt der Bestandteil (a) die folgende Formel:

$$0.10 \leq [y/(x+y)] \leq 0.90,$$

stärker bevorzugt die Formel:

$$0.15 \leq [y/(x+y)] \leq 0.80,$$

noch stärker bevorzugt die Formel:

$$0.20 \leq [y/(x+y)] \leq 0.70,$$

und insbesondere bevorzugt die Formel:

$$0.25 \leq [y/(x+y)] \leq 0.60$$

(wobei x den Gehalt (mol.-%) von Ethylen im Bestandteil (a) darstellt und y den Gehalt (mol.-%) der α -Olefine mit 4 bis 20 Kohlenstoffatomen im Bestandteil (a) darstellt).

Wenn die vorstehend beschriebene Formel nicht erfüllt wird, kann das Verhältnis zwischen Schlagfestigkeit und Steifigkeit eines unter Verwendung der erhaltenen Copolymermasse auf Olefinbasis erhaltenen geformten Gegenstandes unausgewogen sein.

Der Bestandteil (a) weist eine Grenzviskosität $[\eta]$, gemessen unter Verwendung von Tetralin als Lösungsmittel bei einer Temperatur von 135°C, von vorzugsweise etwa 0.3 bis 10, stärker bevorzugt etwa 0.5 bis 7, noch stärker bevorzugt etwa 0.7 bis 5, auf. Wenn die Grenzviskosität zu gering ist, kann ein unter Verwendung der erhaltenen Copolymermasse auf Olefinbasis erhaltener geformter Gegenstand eine geringe Schlagfestigkeit besitzen. Ähnlich kann, wenn die Grenzviskosität zu hoch ist, ein unter Verwendung der erhaltenen Copolymermasse auf Olefinbasis erhaltener geformter Gegenstand ein schlechtes Aussehen aufweisen. Das Verfahren zum Messen der Grenzviskosität $[\eta]$ ist das gleiche wie das für den Bestandteil (a) beschriebene.

Der Bestandteil (a) weist vorzugsweise eine Molekulargewichtsverteilung (M_w/M_n), gemessen mit Gelpermeationsschromatographie (GPC), von etwa 3 oder weniger auf. Wenn die Molekulargewichtsverteilung zu breit ist, kann, wenn das Copolymer als Modifikator verwendet wird, die erhaltene Copolymermasse auf Olefinbasis eine geringe Schlagfestigkeit aufweisen. Das Verfahren zum Messen der Molekulargewichtsverteilung ist das gleiche wie das für Bestandteil (a) beschriebene.

Vorzugsweise weist der Bestandteil (a) weder einen Peak von 1 J/g oder mehr, bezogen auf das Schmelzen eines Kristalls, noch einen Peak von 1 J/g oder mehr, bezogen auf die Kristallisation, bei Messen mit Differentialscanningkalorimetrie (DSC), auf. Wenn ein solcher Peak vorhanden ist, kann ein unter Verwendung der erhaltenen Copolymermasse auf Olefinbasis erhaltener geformter Gegenstand eine geringe Steifigkeit aufweisen. Das Meßverfahren mit Differentialscanningkalorimetrie ist das gleiche wie das für Bestandteil (a) beschriebene.

Der Bestandteil (a) kann unter Verwendung eines bekannten Ziegler-Natta-Katalysators oder Katalysators auf Metallocenbasis hergestellt werden. Ein Katalysator auf Metallocenbasis wird bevorzugt verwendet, da ein Copolymer mit hohem Molekulargewicht, enger Molekulargewichtsverteilung und enger Zusammensetzungsverteilung erhalten wird. Als Katalysator auf Metallocenbasis können Komplexe eines Übergangsmetalls der Gruppe IVA bis Gruppe VIA des Periodensystems aufgeführt werden, die mindestens ein Cyclopentadienylgerüst enthalten. Als spezielles Beispiel des Katalysators auf Metallocenbasis können zum Beispiel die in JP-A-9-12635 und 9-151205 beschriebenen Katalysatoren auf Metallocenbasis aufgeführt werden, auf die hier vollständig Bezug genommen wird.

Inbesondere ist in dem Bestandteil (a) bevorzugt, daß die Konfiguration von Propylen und/oder der α -Olefinseitenkette mit 4 bis 20 Kohlenstoffatomen ataktische Struktur aufweist. Wenn sie keine ataktische Struktur aufweist, kann, wenn das Copolymer als Modifikator verwendet wird, das Verhältnis zwischen Schlagfestigkeit und Steifigkeit der erhaltenen Copolymermasse auf Olefinbasis unausgewogen sein. Um ataktische Stereoregularität im Copolymer bereitzustellen, können zwei oder mehrere Olefine, wobei die Olefine ausgewählt sind aus Ethylen, Propylen und α -Olefinen mit 4 bis 20 Kohlenstoffatomen und die Gesamtzahl der Kohlenstoffatome der ausgewählten Olefine 6 oder mehr beträgt, und ein cyclisches Olefin in Gegenwart eines Komplexes eines Übergangsmetalls der Gruppe IVA bis Gruppe VIA im Periodensystem, der mindestens ein Cyclopentadienylgerüst enthält und nichtstereospezifische Struktur aufweist, zur Herstellung des Copolymers copolymerisiert werden. Der Komplex eines Übergangsmetalls mit einer nichtstereospezifischen Struktur bedeutet einen Komplex, der weder Cs-Antipode noch Cn-Antipode umfaßt (n stellt eine ganze Zahl von 1 oder mehr dar).

Weiter kann der Bestandteil (a) optimal durch Copolymerisation von zwei oder mehreren Olefinen, wobei die Olefine aus Ethylen, Propylen und α -Olefinen mit 4 bis 20 Kohlenstoffatomen ausgewählt sind und die Gesamtzahl der Kohlenstoffatome der ausgewählten Olefine 6 oder mehr beträgt, und eines cyclischen Olefins in Gegenwart eines Katalysators zur Olefinpolymerisation, bestehend aus Bestandteil (A), (B) und/oder (C), der für Bestandteil (a) beschrieben ist, hergestellt werden.

Spezielle Beispiele, verwendete Mengen und Verfahren zur Verwendung der Bestandteile (A), (B) und (C) schließen jene für den Bestandteil (a) beschriebenen ein.

Als spezielles Beispiel des Bestandteils (b) kann der Bestandteil (b), wie vorstehend in der vorliegenden Offenbarung der Erfindung angegeben, aufgeführt werden.

Als spezielles Beispiel des Bestandteils (f-2) kann der Bestandteil (f-2), wie vorstehend in der vorliegenden Offenbarung der Erfindung angegeben, aufgeführt werden.

Wenn von der Copolymermasse auf Olefinbasis, die die Bestandteile (a) und (i) enthält, verlangt wird, daß sie einem geformten Gegenstand ausgezeichnetes Aussehen verleiht und ausgezeichnete Schlagfestigkeit bei Raumtemperatur und bei niedrigerer Temperatur und hohe Steifigkeit aufweist, ist bevorzugt, daß eine Copolymermasse auf Olefinbasis etwa 3 bis 50 Gew.-% des Bestandteils (a), etwa 30 bis 92 Gew.-% des Bestandteils (b) und etwa 5 bis 50 Gew.-% des Bestand-

teils (f-2) umfaßt. Weiter umfaßt die Masse vorzugsweise etwa 4 bis 40 Gew.-% des Bestandteils (a), etwa 50 bis 90 Gew.-% des Bestandteils (b) und etwa 6 bis 40 Gew.-% des Bestandteils (f-2).

Wenn die Menge des Bestandteils (a) zu gering oder zu hoch ist, kann ein unter Verwendung der erhaltenen Copolymermasse auf Olefinbasis erhaltener geformter Gegenstand ein schlechtes Aussehen haben. Wenn die Menge des Bestandteils (b) zu gering ist, kann ein unter Verwendung der erhaltenen Copolymermasse auf Olefinbasis erhaltener geformter Gegenstand eine geringe Steifigkeit aufweisen, ähnlich kann, wenn die Menge des Bestandteils (b) zu hoch ist, ein unter Verwendung der erhaltenen Copolymermasse auf Olefinbasis erhaltener geformter Gegenstand eine geringe Schlagfestigkeit besitzen. Wenn die Menge des Bestandteils (f-2) zu gering ist, kann ein unter Verwendung der erhaltenen Copolymermasse auf Olefinbasis erhaltener geformter Gegenstand eine geringe Steifigkeit aufweisen, ähnlich kann, wenn die Menge des Bestandteils (f-2) zu hoch ist, ein unter Verwendung der erhaltenen Copolymermasse auf Olefinbasis erhaltener geformter Gegenstand ein schlechtes Aussehen besitzen.

Die Verwendung von Talkum, Calciumcarbonat, Glasfaser ist in bezug auf die Ausgewogenheit zwischen der Schlagfestigkeit und Steifigkeit eines geformten Gegenstands, der unter Verwendung der erhaltenen Copolymermasse auf Olefinbasis erhalten wird, insbesondere bevorzugt.

Zu der Copolymermasse auf Olefinbasis können Zusätze, wie ein Antioxidationsmittel, Antistatikmittel, Witterungsbeständigkeitsmittel, UV-Absorptionsmittel, Gleitmittel, Farbstoff, Dispergiermittel und dgl.; Farbmittel, wie Ruß; thermoplastische Harze und Ethylen-Propylen-Copolymerkautschuk; Ethylen- α -Olefin-Copolymerkautschuk, bestehend aus einer Kombination von Ethylen-1-Buten, Ethylen-1-Hexen, Ethylen-1-Octen und dgl., der nicht zur Kategorie des Bestandteils (a) gehört; Copolymerkautschuk aus Ethylen, Propylen und nichtkonjugiertem Dien, Polybutadien, Styrol-Butadien-Blockcopolymerkautschuk, Styrol-Butadien-Styrol-Blockcopolymerkautschuk, statistischer Styrol-Butadien-Copolymerkautschuk, teilweise hydrierter Styrol-Butadien-Styrol-Blockcopolymerkautschuk, teilweise hydrierter statistischer Styrol-Butadien-Copolymerkautschuk, Styrol-Isopren-Blockcopolymerkautschuk, teilweise hydrierter Styrol-Isopren-Blockcopolymerkautschuk, Acrylnitril-Butadien-Copolymerkautschuk, teilweise hydrierter Acrylnitril-Butadien-Copolymerkautschuk, Butylenkautschuk, Chloroprenkautschuk, Fluorkautschuk, chlórsulfoniertes Polyethylen, Silikonkautschuk, Urethankautschuk und dgl., geeigneterweise als zusätzliche Bestandteile zugegeben werden.

Die Copolymermasse auf Olefinbasis kann auch bei Bedarf einer Vulkanisation, wie Schwefelvulkanisation, Peroxidvulkanisation, Metallionvulkanisation, Silanvulkanisation, Harzvulkanisation und dgl., mit einem herkömmlich bekannten Verfahren unterzogen werden.

Zum Erhalt der Copolymermasse auf Olefinbasis können die vorstehend beschriebenen Bestandteile vorteilhafterweise unter Verwendung einer üblichen Knetvorrichtung, zum Beispiel einer Kautschukmühle, einem Brabender-Mischer, Banbury-Mischer, Knetwerk, Doppelschneckenextruder und dgl., geknetet werden. Als Knetvorrichtung kann jede Apparatur des geschlossenen Typs und offenen Typs verwendet werden, und eine Apparatur des geschlossenen Typs, die in Verbindung mit einem Inertgas verwendet werden kann, ist bevorzugt. Die Knettemperatur ist eine Temperatur, bei der alle gemischten aufbauenden Bestandteile geschmolzen sind und beträgt üblicherweise etwa 160 bis 250°C, vorzugsweise etwa 180 bis 240°C. Die Knetdauer kann nicht allgemein festgelegt werden, da sie von der Art und Menge der gemischten aufbauenden Bestandteile und der Art der Knetvorrichtung abhängt. Wenn eine Knetvorrichtung, wie ein Knetwerk, Banbury-Mischer und dgl., verwendet wird, beträgt die Knetdauer etwa 3 bis 10 Minuten. Bei dem Knetverfahren können die aufbauenden Bestandteile auf einmal geknetet werden, oder es kann ein mehrfach aufgeteiltes Knetverfahren verwendet werden, bei dem, nachdem ein Teil der aufbauenden Bestandteile geknetet ist, die restlichen aufbauenden Bestandteile zugegeben werden und das Kneten der aufbauenden Bestandteile fortgesetzt wird.

Die erfindungsgemäße Copolymermasse auf Olefinbasis, die einem geformten Gegenstand ausgezeichnetes Aussehen verleiht und ausgezeichnete Schlagfestigkeit bei Raumtemperatur und bei niedrigeren Temperaturen und hohe Steifigkeit aufweist, kann auf verschiedene Formverfahren, wie einem Spritzformverfahren, Plattenextrusionsformverfahren, Vakuumformverfahren, Hohlformverfahren, Preßformverfahren, Extrusionsformverfahren, Formverfahren in einer Gußform und dgl., angewandt werden, wobei verschiedene geformte Gegenstände erhalten werden.

Die folgenden Beispiele sind als Hilfe bei der praktischen Durchführung der erfindungsgemäßen Entdeckung bereitgestellt. Diese Beispiele, sowie die vorliegende Offenbarung sollen jedoch den Schutzzumfang der beanspruchten vorliegenden Erfindung nicht einschränken. Für den Fachmann ist leicht zu erkennen, daß verschiedene Änderungen an den dargestellten Materialien und Verfahren ohne Abweichung vom Grundgedanken und Schutzzumfang der vorliegenden Offenbarung vorgenommen werden können. Demgemäß ist die vorliegende Erfindung nur durch den Schutzzumfang der nachfolgenden Ansprüche, einschließlich des darin umfaßten Äquivalentbereichs, eingeschränkt.

Weiter ist es nützlich, daß auf jedes der Patentdokumente, Literaturstellen und hier angegebenen Testverfahren vollständig Bezug genommen wird.

Beispiele

Die folgenden Beispiele veranschaulichen die vorliegende Erfindung.

[I] Meßverfahren

Die Messung wurde wie folgt durchgeführt.

(1) Grenzviskosität $[\eta]$

Die Messung der Grenzviskosität $[\eta]$ wurde in Tetralin bei 135°C unter Verwendung eines Ubbelohde-Viskosimeters durchgeführt. 300 mg der Probe wurden in 100 ml Tetralin gelöst, wobei eine Lösung mit einer Konzentration von 3 mg/ml hergestellt wurde. Die Lösung wurde weiter auf 1/2, 1/3 und 1/5 verdünnt und die erhaltenen verdünnten Lösungen in einem thermostatischen Ölbad bei 135°C ($\pm 0.1^\circ\text{C}$) gemessen. Die Messung wurde bei den jeweiligen Konzen-

trationen 3 mal wiederholt und ein durchschnittlicher Wert der erhaltenen Ergebnisse verwendet.

(2) Messung mit Differentialscanningkalorimetrie (DSC)

Ein Differentialscanningkalorimeter (DSC220C, hergestellt von Seiko Instruments Inc.) wurde verwendet und die Messung bei einer Geschwindigkeit von $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ bei sowohl dem Temperaturerhöhungsverfahren als auch dem Temperaturenniedrigungsverfahren durchgeführt.

(3) Messung des Gehalts jeder Monomereinheit im Copolymer

(a) Erstellung einer Kalibrierungskurve

Gemische aus einem Propylenhomopolymer und einem Ethylen-1-Buten-Copolymer, hergestellt in verschiedenen Mischverhältnissen, wurden thermisch gepreßt, wobei Folien mit einer Dicke von 0.05 mm gebildet wurden. Die Absorptionen bei einem von Propylen (Wellenzahl 1150 cm^{-1}) abgeleiteten Peak und einem von 1-Buten (Wellenzahl 770 cm^{-1}) abgeleiteten Peak wurden unter Verwendung eines Infrarotspektrometers gemessen. Der Gehalt an Propylen- und 1-Buteneinheiten in den Gemischen wurde gegen diese Absorptionen aufgetragen. Aus diesen Auftragungen wurden Regressionslinien als Kalibrierungskurven gezeichnet. In diesem Verfahren wurden das Propylenhomopolymer und das Ethylen-1-Buten-Copolymer in Toluol gelöst, dann Methanol zugegeben und der erhaltene Niederschlag zur Verwendung als Gemisch getrocknet.

(b) Messung des Propylen/1-Buten-Gehalts

Ein Olefincopolymer wurde thermisch gepreßt, um eine Folie mit einer Dicke von 0.05 mm zu bilden. Dann wurden die Absorptionen bei einem von Propylen abgeleiteten Peak und einem von 1-Buten abgeleiteten Peak unter Verwendung eines Infrarotspektrometers gemessen und der Gehalt der Propylen- und 1-Buteneinheiten in dem Olefincopolymer unter Verwendung der wie vorstehend erstellten Kalibrierungskurven berechnet.

(c) Messung von Dicyclopentadien (DCPD)

Ein Olefincopolymer wurde thermisch gepreßt, um eine Folie mit einer Dicke von 0.5 mm zu bilden. Dann wurde die Durchlässigkeit bei einem von Dicyclopentadien abgeleiteten Peak (Wellenzahl 1611 cm^{-1}) unter Verwendung eines Infrarotspektrometers gemessen und der Gehalt an Dicyclopentadien im Olefincopolymer berechnet.

[II] Herstellung des Katalysators zur Polymerisation

(1) Synthese des Übergangsmetallkomplexes (Dimethylsilyl(tetramethylcyclopentadienyl)(3-tert-butyl-5-methyl-2-phenoxy)titandichlorid)

(a) Synthese von 1-Brom-3-tert-butyl-5-methyl-2-phenol

In einen mit einem Rührer ausgestatteten 500 ml-Vierhalskolben wurden 20.1 g (123 mmol) 2-tert-Butyl-4-methylphenol in 150 ml Toluol unter einer Stickstoffatmosphäre gelöst, dann 25.9 ml (18.0 g, 246 mmol) tert-Butylamin zugegeben. Diese Lösung wurde auf -70°C abgekühlt und 10.5 ml (32.6 g, 204 mmol) Brom zugegeben. Diese Lösung wurde auf -70°C gehalten und 2 Stunden gerührt. Dann wurde die Lösung auf Raumtemperatur erwärmt und dreimal jeweils unter Zugabe von 100 ml 10%iger verdünnter Salzsäure gewaschen. Die nach Waschen erhaltene organische Schicht wurde über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet, das Lösungsmittel unter Verwendung eines Verdampfers entfernt, dann das Produkt unter Verwendung einer Kieselgelsäule gereinigt, wobei 18.4 g (75.7 mmol) 1-Brom-3-tert-butyl-5-methyl-2-phenol als farbloses Öl erhalten wurden. Die Ausbeute betrug 62%.

(b) Synthese von 1-Brom-3-tert-butyl-2-methoxy-5-methylbenzol

In einen mit einem Rührer ausgestatteten 100 ml-Vierhalskolben wurden 13.9 g (57.2 mmol) in vorstehend beschriebenem Verfahren (a) synthetisiertes 1-Brom-3-tert-butyl-5-methyl-2-phenol unter einer Stickstoffatmosphäre in 40 ml Acetonitril gelöst, dann dazu 3.8 g (67.9 mmol) Kaliumhydroxid gegeben. Weiter wurden 17.8 ml (40.6 g, 286 mmol) Methyljodid zugegeben und das Gemisch 12 Stunden gerührt. Dann wurde das Lösungsmittel unter Verwendung eines Verdampfers entfernt und 40 ml Hexan zum Rückstand gegeben und der in Hexan lösliche Teil extrahiert. Die Extraktion wurde dreimal wiederholt. Das Lösungsmittel wurde vom Extrakt entfernt, wobei 13.8 g (53.7 mmol) 1-Brom-3-tert-butyl-2-methoxy-5-methylbenzol als schwachgelbes Öl erhalten wurden. Die Ausbeute betrug 94%.

(c) Synthese von (3-tert-Butyl-2-methoxy-5-methylphenyl)chlordimethylsilan

Zu einer aus Tetrahydrofuran (31.5 ml), Hexan (139 ml) und in vorstehend beschriebenem Verfahren (b) synthetisiertem 1-Brom-3-tert-butyl-2-methoxy-5-methylbenzol (45 g) bestehenden Lösung wurde eine Lösung von n-Butyllithium in Hexan (115 ml) (1.6 mol/l) bei 40°C innerhalb 20 Minuten getropft. Das erhaltene Gemisch wurde 1 Stunde bei 40°C gehalten, dann Tetrahydrofuran (31.5 ml) zugegetropft.

Zu einer aus Dichlordimethylsilan (131 g) und Hexan (306 ml) bestehenden Lösung wurde das vorstehend erhaltene Gemisch bei -40°C getropft. Das erhaltene Gemisch wurde innerhalb 2 Stunden auf Raumtemperatur erwärmt und wei-

tere 12 Stunden bei Raumtemperatur gerührt.

Das Lösungsmittel und der Überschuß Dichlordimethylsilan wurden unter vermindertem Druck vom Reaktionsgemisch abdestilliert und der in Hexan lösliche Teil vom Rückstand unter Verwendung von Hexan extrahiert und das Lösungsmittel von der erhaltenen Hexanlösung abdestilliert, wobei 41.9 g (3-tert-Butyl-2-methoxy-5-methylphenyl)chlor-
5 dimethylsilan als schwachgelbes Öl erhalten wurden. Die Ausbeute betrug 84%.

(d) Synthese von (3-tert-Butyl-2-methoxy-5-methylphenyl)dimethyl(tetramethylcyclopentadienyl)silan

Zu einer aus im vorstehend beschriebenen Verfahren (c) synthetisiertem (3-tert-Butyl-2-methoxy-5-methylphenyl)chlor-
10 dimethylsilan (5.24 g) und Tetrahydrofuran (50 ml) bestehenden Lösung wurde bei -35°C Tetramethylcyclopentadienyllithium (2.73 g) gegeben und das Gemisch innerhalb 2 Stunden auf Raumtemperatur erwärmt und weitere 10 Stunden bei Raumtemperatur gerührt.

Das Lösungsmittel wurde vom erhaltenen Reaktionsgemisch unter vermindertem Druck abdestilliert, der in Hexan lösliche Teil unter Verwendung von Hexan extrahiert und das Lösungsmittel von der erhaltenen Hexanlösung unter ver-
15 mindertem Druck abdestilliert, wobei 6.69 g (3-tert-Butyl-2-methoxy-5-methylphenyl)dimethyl(tetramethylcyclopentadienyl)silan als gelbes Öl erhalten wurden. Die Ausbeute betrug 97%.

(e) Synthese von Dimethylsilyl(tetramethylcyclopentadienyl)(3-tert-butyl-5-methyl-2-phenoxy)titandichlorid

Zu einer aus im vorstehend beschriebenen Verfahren (d) synthetisiertem (3-tert-Butyl-2-methoxy-5-methylphenyl)di-
20 methyl(tetramethylcyclopentadienyl)silan (10.04 g), Toluol (100 ml) und Triethylamin (6.30 g) bestehenden Lösung wurde eine Lösung von n-Butyllithium in Hexan (19.0 ml) (1.63 mol/l) getropft, dann das Gemisch innerhalb 2 Stunden auf Raumtemperatur erwärmt und weitere 12 Stunden bei Raumtemperatur gerührt.

Zu einer Lösung von Titantetrachlorid (4.82 g) in Toluol (50 ml) wurde bei 0°C unter einer Stickstoffatmosphäre das
25 vorstehend erhaltene Gemisch getropft, dann das Gemisch innerhalb 1 Stunde auf Raumtemperatur erwärmt und 10 Stunden unter Rückfluß erhitzt.

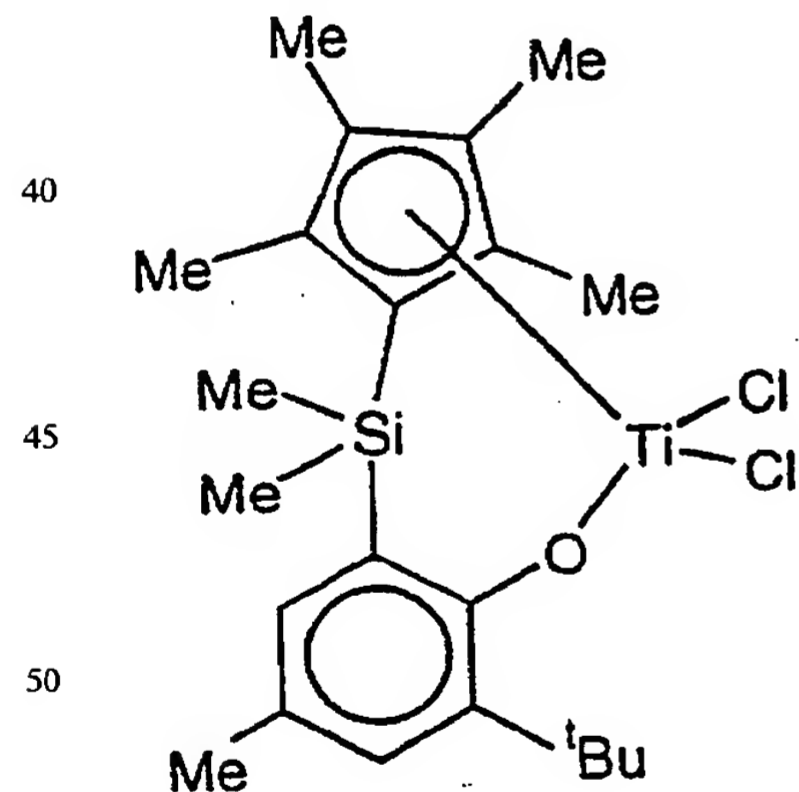
Das Reaktionsgemisch wurde filtriert, das Lösungsmittel vom Filtrat abdestilliert und der Rückstand aus einem ge-
mischten Lösungsmittel aus Toluol-Hexan umkristallisiert, wobei 3.46 g Dimethylsilyl(tetramethylcyclopentadienyl)(3-
30 tert-butyl-5-methyl-2-phenoxy)titandichlorid als orange säulenförmige Kristalle erhalten wurden. Die Ausbeute betrug 27%.

Die Spektraldaten sind folgende.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ 0.57 (s, 6H), 1.41 (s, 9H), 2.15 (s, 6H), 2.34 (s, 6H), 2.38 (s, 3H), 7.15 (s, 1H), 7.18 (s, 1H)

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) δ 1.25, 14.48, 16.28, 22.47, 31.25, 36.29, 120.23, 130.62, 131.47, 133.86, 135.50, 137.37, 140.82, 142.28, 167.74

35 MS (CI, m/e) 458



[III] Polymerisation des Copolymers auf Olefinbasis (a)

Beispiel 1

Die Copolymerisation von Ethylen, Propylen und 1-Buten wurde kontinuierlich unter Verwendung eines 100 l-Poly-
60 merisationsbehälters, hergestellt aus rostfreiem Stahl, der mit einem Rührblatt ausgestattet war, durchgeführt. Genauer wurde Hexan kontinuierlich mit einer Geschwindigkeit von 83 l/Std. als Polymerisationslösungsmittel in den unteren Teil des Polymerisationsbehälters zugeführt. Andererseits wurde die Polymerisationslösung kontinuierlich aus dem oberen Teil des Polymerisationsbehälters so entnommen, daß die Menge der Polymerisationslösung im Polymerisationsbe-
hälter auf 100 gehalten wurde.

65 Dimethylsilyl(tetramethylcyclopentadienyl)(3-tert-butyl-5-methyl-2-phenoxy)titandichlorid, Triphenylmethyltetra-
kis(pentafluorphenyl)borat und Triisobutylaluminium als Katalysatoren wurden kontinuierlich in den unteren Teil des Polymerisationsbehälters mit Geschwindigkeiten von 0.014 g/Std., 0.413 g/Std. bzw. 2.640 g/Std. gegeben. Das Mole-
kulargewicht wurde durch Wasserstoff eingestellt. Die Copolymerisationsreaktion wurde bei 50°C unter Zirkulieren von

Kühlwasser in einem Mantel, der am Außenteil des Polymerisationsbehälters installiert war, durchgeführt. Die Polymerisationsreaktion wurde durch Zugabe einer kleinen Menge Ethanol zu der aus dem Polymerisationsbehälter entnommenen Polymerisationslösung abgebrochen und die Monomere entfernt und der Rückstand mit Wasser gewaschen, dann das Lösungsmittel durch Dampf in einer großen Menge von Wasser entfernt; um das Copolymer herauszunehmen, das über Nacht und einen Tag bei 80°C unter vermindertem Druck getrocknet wurde. Mit dem vorstehend beschriebenen Verfahren wurde ein Ethylen-Propylen-1-Buten-Copolymer mit einer Geschwindigkeit von 2.63 kg/Std. erhalten. Die Bedingungen und Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Beispiel 2

Die Copolymerisation von Ethylen, Propylen, 1-Buten und Dicyclopentadien wurde kontinuierlich unter Verwendung eines 100 l-Polymerisationsbehälters, hergestellt aus rostfreiem Stahl, der mit einem Rührblatt ausgestattet war, durchgeführt. Genauer wurde Hexan kontinuierlich mit einer Geschwindigkeit von 83 l/Std. als Polymerisationslösungsmittel in den unteren Teil des Polymerisationsbehälters zugeführt. Andererseits wurde die Polymerisationslösung kontinuierlich aus dem oberen Teil des Polymerisationsbehälters so entnommen, daß die Menge der Polymerisationslösung im Polymerisationsbehälter auf 100 l gehalten wurde.

Dimethylsilyl(tetramethylcyclopentadienyl)(3-tert-butyl-5-methyl-2-phenoxy)titandichlorid, Triphenylmethyln-tetrakis(pentafluorphenyl)borat und Triisobutylaluminium als Katalysatoren wurden kontinuierlich in den unteren Teil des Polymerisationsbehälters mit Geschwindigkeiten von 0.068 g/Std., 0.964 g/Std. bzw. 2.376 g/Std. gegeben. Das Molekulargewicht wurde durch Wasserstoff eingestellt. Die Copolymerisationsreaktion wurde bei 50°C unter Zirkulieren von Kühlwasser in einem Mantel, der am Außenteil des Polymerisationsbehälters installiert war, durchgeführt. Die Polymerisationsreaktion wurde durch Zugabe einer kleinen Menge Ethanol zu der aus dem Polymerisationsbehälter entnommenen Polymerisationslösung abgebrochen und die Monomere entfernt und der Rückstand mit Wasser gewaschen, dann das Lösungsmittel durch Dampf in einer großen Menge von Wasser entfernt, um das Copolymer herauszunehmen, das über Nacht und einen Tag bei 80°C unter vermindertem Druck getrocknet wurde. Mit dem vorstehend beschriebenen Verfahren wurde ein Ethylen-Propylen-1-Buten-Dicyclopentadien-Copolymer mit einer Geschwindigkeit von 4.51 kg/Std. erhalten. Die Bedingungen und Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Tabelle 1

		Beispiel 1	Beispiel 2
5	Polymerisationstemperatur	50	50
	Ethylen	4.7	2
10	Propylen	0.9	8.3
	1-Buten	1.8	12.7
15	*1DCPD	0	1.04
	*2 (a)	2.640	2.376
	*3 (b)	0.413	0.964
20	*4 (c)	0.014	0.068
	Ethylengehalt	78	19
25	Propylengehalt	13	33
	1-Butengehalt	9	47
30	DCPD-Gehalt	0	1
	Schmelzpunkt des Kristalls	Keiner	Keiner
	Kalorie für Kristallschmelzen	Keine	Keine
35	Kristallisationstemperatur	Keine	Keine
	Kristallisationskalorie	Keine	Keine
40	Grenzviskosität [η]	0.94	0.86

*1 DCPD:Dicyclopentadien

*2 (a): Triisobutylaluminium

*3 (b): Triphenylmethyltetakis(pentafluorphenyl)borat

*4 (c): Dimethylsilyl(tetramethylcyclopentadienyl)(3-tert-butyl-5-methyl-2-phenoxy)titandichlorid

[IV] Herstellung der Copolymermasse auf Olefinbasis

Ein Gemisch mit einer in Tabelle 2 bis 16 gezeigten Formulierung wurde bei einer Schneckenumdrehung von 100 Upm für 5 Minuten bei 200°C unter Verwendung eines Plasti-Corder mit einem Walzenmischer (hergestellt von Brabender OHG) geknetet. Die erhaltene Masse wurde bei 200°C preßgeformt und die folgenden Tests durchgeführt. Zugtest: 100% Modul (M100), Zerreißfestigkeit (TB) und Bruchdehnung (EB) wurden gemäß JIS K6251 gemessen. Härte: Die Härte wurde mit einem Härte tester des JIS-A-Typs gemäß JIS K6253 oder Härte testers des Shore-D Typs gemäß ASTM 2240 gemessen.

Witterungsbeständigkeitseigenschaft: Witterungsmeßgerät ("Sunshine Weather Meter") (hergestellt von Suga Test Instruments Co., Ltd., Temperatur der schwarzen Platte 63°C mit Regen) verwendet und eine Probe 120 Stunden in der Kammer gelassen. Dann wurden Zugeigenschaften (M100, TB, EB) gemessen. Wenn das TB Retentionsverhältnis höher ist, ist die Witterungsbeständigkeitseigenschaft wesentlich besser.

Biegemodul: Es wurde gemäß JIS K7203 gemessen.

Schlagfestigkeit: Izod-Schlagfestigkeit bei 23°C wurde gemäß JIS K71 10 gemessen.

Fließfähigkeit: Schmelzindex bei 230°C wurde gemessen (Last 2. 16 kg).

Tabelle 2

	Einheit	Beispiel 3	Vergleichs- beispiel 1
a-2	Gew.-Teile	9	
hsbr	Gew.-Teile		9
b-1	Gew.-Teile	91	91
ao-1	Gew.-Teile	0.1	0.1
M100	MPa	17.7	17.6
TB	MPa	17.9	17.7
EB	%	140	160
Härte	Shore-D	67	69
Biegemodul	MPa	992	886
MFR230°C	g/10min	10.6	12.2
Witterungsbeständig- keitseigenschaft (TB- Retentionsverhältnis)	%	88	80

a-2: Ein in Beispiel 2 erhaltenes Copolymer

hsbr: Dynaron 1320P (hydrierter SBR [hergestellt von JSR])

b-1: Harzmasse auf Polypropylenbasis, erhalten durch Copolymerisation von Ethylen mit Propylen mit einem Zweistufenverfahren bei dem in der ersten Stufe ein Homopolymer von Propylen erhalten wird, in der zweiten und den späteren Stufen ein Ethylen-Propylen-Copolymer mit einem Ethylenghalt von 40 Gew.-% erhalten wird und das Gewichtsverhältnis des in der ersten Stufe erhaltenen Polymers zu dem in der zweiten und den späteren Stufen erhaltenen Polymer 80/20 beträgt. (Schmelzindex bei 230°C von 30 g/10 min (Last 2.16 kg))

ao-1: Irganox 1010 (Antioxidationsmittel [hergestellt von Ciba Specialty Chemicals K. K.])

Tabelle 3

	Einheit	Beispiel 4	Vergleichs- beispiel 2
a-2	Gew.-Teile	50	50
hsbr	Gew.-Teile		50
b-2	Gew.-Teile	50	50
ao-1	Gew.-Teile	0.1	0.1
g-2-1	Gew.-Teile	0.3	0.3
M100	MPa	7.9	8.2
TB	MPa	14.5	22.5
EB	%	1040	940
Härte	Shore-D	47	48
Biegemodul	MPa	96	94
MFR230°C	g/10min	27.4	10.6
Witterungsbeständig- keitseigenschaft (TB- Retentionsverhältnis)	%	100	66

a-2: Ein in Beispiel 2 erhaltenes Copolymer.

hsbr: Dynaron 1320P (hydrierter SBR [hergestellt von JSR])

b-2: Homopolypropylen mit einem Schmelzindex bei 230°C von 14 g/10 min (Last 2.16 kg)

ao-1: Irganox 1010 (Antioxidationsmittel [hergestellt von Ciba Specialty Chemicals K.K.])

g-2-1: Chimassorb 944 LD (sterisch gehinderter Amin-Lichtstabilisator mit einem Molekulargewicht von 2500 oder mehr [hergestellt von Ciba Specialty Chemicals K.K.])

Tabelle 4

	Einheit	Beispiel 5	Vergleichs- beispiel 3
a-2	Gew.-Teile	50	50
hsbr	Gew.-Teile	50	50
b-2	Gew.-Teile	0.1	0.1
ao-1	Gew.-Teile	0.3	0.3
g-2-1	Gew.-Teile	7.9	8.2
M100	MPa	14.5	22.5
TB	MPa	1040	940
EB	%	47	48
Härte	Shore-D	96	94
Biegemodul	MPa	27.4	10.6
MFR230°C	g/10min	100	66
Witterungsbeständig- keitseigenschaft (TB- Retentionsverhältnis)	%		

a-2: Ein in Beispiel 2 erhaltenes Copolymer.

hsbr: Dynaron 1320P (hydrierter SBR [hergestellt von JSR])

b-2: Homopolypropylen mit einem Schmelzindex bei 230°C von 14 g/10 min (Last 2.16 kg)

ao-1: Irganox 1010 (Antioxidationsmittel [hergestellt von Ciba Specialty Chemicals K.K.])

g-2-1: Chimassorb 944 LD (sterisch gehinderter Amin-Lichtstabilisator [hergestellt von Ciba Specialty Chemicals K.K.])

Tabelle 5

	Einheit	Beispiel 6	Vergleichs- beispiel 4
5 a-2	Gew.-Teile	10	
hsbr	Gew.-Teile		10
b-2	Gew.-Teile	90	90
10 ao-1	Gew.-Teile	0.1	0.1
M100	MPa		18.5
TB	MPa	18.0	19.0
EB	%	60	220
15 Härte	Shore-D	71	70
Biegemodul	MPa	1090	1160
MFR230 °C	g/10min	18.2	19.7
20 Witterungsbeständig- keitseigenschaft (TB- Retentionsverhältnis)	%	138	sehr schlecht

a-2: Ein in Beispiel 2 erhaltenes Copolymer.

25 hsbr: Dynaron 1320P (hydrierter SBR [hergestellt von JSR])

b-2: Isotaktisches Polypropylen, das 100 Gew.-% Propylen enthält und einen Schmelzindex bei 230°C von 14 g/10 min aufweist (Last 2.16 kg)

30 ao-1: Irganox 1010 (Antioxidationsmittel [hergestellt von Ciba Specialty Chemicals K.K.]

35

40

45

50

55

60

65

Tabelle 6

	Einheit	Beispiel 7	Vergleichs- beispiel 5
a-2	Gew.-Teile	20	
hsbr	Gew.-Teile		20
b-3	Gew.-Teile	60	60
f-1-1	Gew.-Teile	20	20
f-2-1	Gew.-Teile	20	20
ao-1	Gew.-Teile	0.1	0.1
M100	MPa	9.8	9.8
TB	MPa	11.7	18.5
EB	%	500	740
Härte	JIS-A	98	98
MFR230°C	g/10min	11.3	7.5
Witterungsbeständig- keitseigenschaft (TB- Retentionsverhältnis)	%	86	50

a-2: Ein in Beispiel 2 erhaltenes Copolymer.

hsbr: Dynaron 1320P (hydrierter SBR [hergestellt von JSR])

b-3: Statistisches Polypropylen mit einem Schmelzindex bei 230°C von 25 g/10 min
(Last 2.16 kg)

f-1-1: Esprene V0141 (Ethylen-Propylen-Copolymer [hergestellt von Sumitomo Chemi-
cal Co., Ltd.])

f-2-1: NS#200 (Calciumcarbonat [hergestellt von Nitto Funke Kogyo K.K.])

ao-1: Irganox 1010 (Antioxidationsmittel [hergestellt von Ciba Specialty Chemicals
K.K.])

Tabelle 7

	Einheit	Beispiel 8	Vergleichs- beispiel 6
a-2	Gew.-Teile	30	
hsbr	Gew.-Teile		30
b-2	Gew.-Teile	10	10
b-4	Gew.-Teile	60	60
ao-1	Gew.-Teile	0.1	0.1
M100	MPa	8.1	8.7
TB	MPa	16.8	26.2
EB	%	340	480
Härte	JIS-A	92	92
MFR230°C	g/10min	7.7	6.5
Witterungsbeständig- keitseigenschaft (TB- Retentionsverhältnis)	%	98	30

a-2: Ein in Beispiel 2 erhaltenes Copolymer.

hsbr: Dynaron 1320P (hydrierter SBR [hergestellt von JSR])

b-2: Homopolypropylen mit einem Schmelzindex bei 230°C von 14 g/10 min (Last 2.16 kg)

b-4: Beaulon M3110 (Poly-1-buten mit einem Schmelzpunkt von 112°C [hergestellt von Mitsui Chemicals Company])

ao-1: Irganox 1010 (Antioxidationsmittel [hergestellt von Ciba Specialty Chemicals K.K.])

Tabelle 8

	Einheit	Beispiel 9	Vergleichs- beispiel 7
a-2	Gew.-Teile	42	
hsbr	Gew.-Teile		42
b-2	Gew.-Teile	28	28
e-1	Gew.-Teile	30	30
ao-1	Gew.-Teile	0.1	0.1
M100	MPa	3.8	3.6
TB	MPa	6.3	15.1
EB	%	1170	840
Härte	JIS-A	84	86
MFR230°C	g/10min	75.2	33.9
Witterungsbeständig- keitseigenschaft (TB- Retentionsverhältnis)	%	73	41

a-2: Ein in Beispiel 2 erhaltenes Copolymer.

hsbr: Dynaron 1320P (hydrierter SBR [hergestellt von JSR])

b-2: Homopolypropylen mit einem Schmelzindex bei 230°C von 14 g/10 min (Last 2.16 kg)

e-1: Arkon P-125 (alicyclisches Kohlenwasserstoffharz [hergestellt von Arakawa Chemical Industries, Ltd.])

ao-1: Irganox 1010 (Antioxidationsmittel [hergestellt von Ciba Specialty Chemicals K.K.])

Tabelle 9

	Einheit	Beispiel 10	Vergleichs- beispiel 8
a-2	Gew.-Teile	50	
hsbr	Gew.-Teile		50
b-5	Gew.-Teile	50	50
ao-1	Gew.-Teile	0.1	0.1
M100	MPa	1.9	2.0
TB	MPa	6.5	10.0
EB	%	1160	890
Härte	JIS-A	67	67
MFR230°C	g/10min	2.3	1.7
Witterungsbeständig- keitseigenschaft (TB- Retentionsverhältnis)	%	56	40

a-2: Ein in Beispiel 2 erhaltenes Copolymer.

hsbr: Dynaron 1320P (hydrierter SBR [hergestellt von JSR])

b-5: Catalloy KS-353P (Copolymer auf Propylenbasis mit einer JIS A Härte, gemessen gemäß JIS K6301, von 88 und einem Biegemodul, gemessen gemäß JIS K7203, von 112 MPa [hergestellt von Montell Polyolefins Company])

ao-1: Irganox 1010 (Antioxidationsmittel [hergestellt von Ciba Specialty Chemicals K.K.])

Tabelle 10

	Einheit	Beispiel 11	Vergleichs- beispiel 9
a-2	Gew.-Teile	60	60
hsbr	Gew.-Teile		60
b-2	Gew.-Teile	30	30
c-1	Gew.-Teile	10	10
ao-1	Gew.-Teile	0.1	0.1
M100	MPa	3.0	3.5
TB	MPa	5.5	11.8
EB	%	1140	990
Härte	JIS-A	77	81
MFR230 °C	g/10min	25.5	6.6
Witterungsbeständig- keitseigenschaft (TB- Retentionsverhältnis)	%	76	58

a-2: Ein in Beispiel 2 erhaltenes Copolymer.

hsbr: Dynaron 1320P (hydrierter SBR [hergestellt von JSR])

b-2: Homopolypropylen mit einem Schmelzindex bei 230°C von 14 g/10 min (Last 2.16 kg)

c-1: Kraton D1111 (SIS-Blockcopolymer [hergestellt von Shell Oil Company])

ao-1: Irganox 1010 (Antioxidationsmittel [hergestellt von Ciba Specialty Chemicals K.K.])

Tabelle 11

	Einheit	Bei- spiel 12	Bei- spiel 13	Ver- gleichs- bei- spiel 10	Ver- gleichs- bei- spiel 11	Ver- gleichs- bei- spiel 12
b-6	Gew.-Teile	65	65	65	65	80
a-2	Gew.-Teile	15	7.5			
f-2-2	Gew.-Teile	20	20	20	20	20
f-1-2	Gew.-Teile			15		
sebs	Gew.-Teile		7.5		15	
ao-1	Gew.-Teile	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
Biegemodul	kgf/cm ²	6490	4940	6200	4660	8660
Schlag- festigkeit	kgf·cm/cm ²	8	11	7	11	4

b-6: AZ564 (Polypropylen [hergestellt von Sumitomo Chemical Co., Ltd.])

a-2: Ein in Beispiel 2 erhaltenes Copolymer.

f-2-2: Mistron Vapor (Talkum [hergestellt von Cyprus Industrial Minerals Company])

f-1-2: Esprene V0115 (Ethylen-Propylen-Copolymer [hergestellt von Sumitomo Chemical Co., Ltd.])

sebs: Tuftec H1042 (SEBS Blockcopolymer [hergestellt von Asahi Chemical Industry Co., Ltd.])

ao-1: Irganox 1010 (Antioxidationsmittel [hergestellt von Ciba Specialty Chemicals K.K.])

Tabelle 12

	Einheit	Beispiel 14	Vergleichs- beispiel 13
a-2	Gew.-Teile	60	
hsbr	Gew.-Teile		60
b-2	Gew.-Teile	20	20
d-1	Gew.-Teile	20	20
ao-1	Gew.-Teile	0.1	0.1
M100	MPa	1.6	1.8
TB	MPa	2.3	10.1
EB	%	1000	1200
Härte	JIS-A	58	65
MFR230°C	g/10min	18.4	4.8
Witterungsbeständig- keitseigenschaft (TB- Retentionsverhältnis)	%	146	27

a-2: Ein in Beispiel 2 erhaltenes Copolymer

hsbr: Dynaron 1320P (hydrierter SBR [hergestellt von JSR])

b-2: Homopolypropylen mit einem Schmelzindex bei 230°C von 14 g/10 min (Last 2.16 kg)

d-1: JSR Butyl 268 (Isobutylen-Isopren-Copolymerkautschuk [hergestellt von JSR])

ao-1: Irganox 1010 (Antioxidationsmittel [hergestellt von Ciba Specialty Chemicals K.K.])

Tabelle 13

	Einheit	Beispiel 15	Vergleichs- beispiel 14
a-2	Gew.-Teile	40	
a-1	Gew.-Teile	30	
hsbr	Gew.-Teile		40
sebs	Gew.-Teile		30
b-2	Gew.-Teile	30	30
ao-1	Gew.-Teile	0.1	0.1
M100	MPa	3.7	4.3
TB	MPa	5.4	14.6
EB	%	870	980
Härte	JIS-A	83	84
MFR230°C	g/10min	13.8	8.5
Witterungsbeständig- keitseigenschaft (TB- Retentionsverhältnis)	%	108	37

a-1: Ein in Beispiel 1 erhaltenes Copolymer ($[y/(x+y)] = 0.10$) (wobei x den Gehalt (mol.-%) an Ethylen im Bestandteil (a-1) darstellt und y den Gehalt (mol.-%) der α -Olefine mit 4 bis 20 Kohlenstoffatomen im Bestandteil (a-1) darstellt)

a-2: Ein in Beispiel 2 erhaltenes Copolymer ($[y/(x+y)] = 0.71$) (wobei x den Gehalt (mol.-%) an Ethylen im Bestandteil (a-2) darstellt und y den Gehalt (mol.-%) der α -Olefine mit 4 bis 20 Kohlenstoffatomen im Bestandteil (a-2) darstellt)

hsbr: Dynaron 1320P (hydrierter SBR [hergestellt von JSR])

sebs: Tuftec H1042 (SEBS-Blockcopolymer [hergestellt von Asahi Chemical Industry Co., Ltd.])

b-2: Homopolypropylen mit einem Schmelzindex bei 230°C von 14 g/10 min (Last 2.16 kg)

ao-1: kganox 1010 (Antioxidationsmittel [hergestellt von Ciba Specialty Chemicals K. K.]

Tabelle 14

	Einheit	Beispiel 16	Vergleichs- beispiel 15
a-2	Gew.-Teile	30	
hsbr	Gew.-Teile		30
b-2	Gew.-Teile	30	30
f-1-3	Gew.-Teile	40	40
ao-1	Gew.-Teile	0.1	0.1
po	Gew.-Teile	1.0	1.0
bm	Gew.-Teile	1.0	1.0
M100	MPa	5.1	4.1
TB	MPa	10.6	8.9
EB	%	380	360
Härte	JIS-A	86	84
MFR230°C	g/10min	nicht verfügbar	0.7
Witterungsbeständig- keitseigenschaft (TB- Retentionsverhältnis)	%	59	59

a-2: Ein in Beispiel 2 erhaltenes Copolymer.

hsbr: Dynaron 1320P (hydrierter SBR [hergestellt von JSR])

b-2: Homopolypropylen mit einem Schmelzindex bei 230°C von 14 g/10 min (Last 2.16 kg)

f-1-3: Esprene 305 (statistischer Copolymerkautschuk aus Ethylen, Propylen und nichtkonjugiertem Dien [hergestellt von Sumitomo Chemical Co., Ltd.]

ao-1: kganox 1010 (Antioxidationsmittel [hergestellt von Ciba Specialty Chemicals K. K.]

po: Perhexin 25B40 (organisches Peroxid [hergestellt von Nippon Oil & Fats Co., Ltd.]

bm: N,N'-m-Phenylbismaleinimid

Tabelle 15

	Einheit	Beispiel 17	Vergleichs- beispiel 16
a-2	Gew.-Teile	20	
hsbr	Gew.-Teile		20
b-6	Gew.-Teile	20	20
f-1-4	Gew.-Teile	50	50
h-1	Gew.-Teile	10	10
ao-1	Gew.-Teile	0.1	0.1
M100	MPa	2.9	3.1
TB	MPa	5.8	8.1
EB	%	1000	1010
Härte	JIS-A	78	79
MFR230°C	g/10min	1.1	0.5
Witterungsbeständig- keitseigenschaft (TB- Retentionsverhältnis)	%	105	60

a-2: Ein in Beispiel 2 erhaltenes Copolymer.

hsbr: Dynaron 1320P (hydrierter SBR [hergestellt von JSR])

b-6: AZ564 (Polypropylen [hergestellt von Sumitomo Chemical Co., Ltd.])

f-1-4: Esprene 512F (statistischer Copolymerkautschuk aus Ethylen, Propylen und nichtkonjugiertem Dien [hergestellt von Sumitomo Chemical Co., Ltd.])

h-1: linearen Polyethylen geringer Dichte mit einem Ethylengehalt von 97 mol-% (Schmelzindex bei 190°C von 2 g/10 min (Last 2.16 kg), Dichte 0.919 g/ml)

ao-1: Irganox 1010 (Antioxidationsmittel [hergestellt von Ciba Specialty Chemicals K.K.])

Tabelle 16

	Einheit	Beispiel 18	Vergleichs- beispiel 17
a-2	Gew.-Teile	18	
hsbr	Gew.-Teile		18
b-6	Gew.-Teile	38	38
f-1-4	Gew.-Teile	38	38
o-1	Gew.-Teile	6	6
ao-1	Gew.-Teile	0.1	0.1
M100	MPa	5.0	5.3
TB	MPa	4.9	6.9
EB	%	160	520
Härte	JIS-A	91	90
MFR230°C	g/10min	3.9	2.5
Witterungsbeständig- keitseigenschaft (TB- Retentionsverhältnis)	%	79	59

a-2: Ein in Beispiel 2 erhaltenes Copolymer.

hsbr: Dynaron 1320P (hydrierter SBR [hergestellt von JSR])

b-6: AZ564 (Polypropylen [hergestellt von Sumitomo Chemical Co., Ltd.])

f-1-4: Esprene 512F (statistischer Copolymerkautschuk aus Ethylen, Propylen und nichtkonjugiertem Dien [hergestellt von Sumitomo Chemical Co., Ltd.])

o-1: Ubetac APAO UT2585 (ein amorphes Polymer auf α -Olefinbasis mit einer Grenzviskosität $[\eta]$, gemessen unter Verwendung von Tetralin als Lösungsmittel bei 135°C, von 0.4 [hergestellt von Ube Rexene Company])

ao-1: Irganox 1010 (Antioxidationsmittel [hergestellt von Ciba Specialty Chemicals K.K.])

Patentansprüche

1. Copolymermasse auf Olefinbasis, umfassend den folgenden Bestandteil (a) in Kombination mit irgendeinem Bestandteil, ausgewählt aus den folgenden Bestandteilen (b) bis (i):

(a): ein Copolymer auf Olefinbasis, erhalten durch Copolymerisation von zwei oder mehreren Olefinen, wobei die Olefine ausgewählt sind aus Ethylen, Propylen und α -Olefinen mit 4 bis 20 Kohlenstoffatomen und die Gesamtzahl der Kohlenstoffatome der zwei oder mehr ausgewählten Olefine 6 oder mehr beträgt;

(b): ein kristallines Polymer auf α -Olefinbasis, das ein α -Olefin mit 3 oder mehr Kohlenstoffatomen umfaßt;

(c): der folgende Bestandteil (c-1) und/oder Bestandteil (c-2),

(c-1): ein Blockcopolymer, das (cH) einen Polymerblock, der eine vinylaromatische Verbindung enthält, und (cS) einen Polymerblock, der eine konjugierte Dienverbindung enthält, umfaßt,

(c-2): ein hydriertes Produkt des in (c-1) aufgeführten Blockcopolymeres;

(d): der Bestandteil (b) in Kombination mit einem Isobutylen-Isopren-Copolymerkautschuk und/oder halogenierten Isobutylen-Isopren-Copolymerkautschuk,

(e): der Bestandteil (b) in Kombination mit einem Harz zum Klebrigmachen

(f): der Bestandteil (b), ein Bestandteil (f-1), der ein statistischer Ethylen-Propylen(-nichtkonjugierter Dien)-Copolymerkautschuk ist, und ein Bestandteil (f-2), der ein anorganischer Füllstoff ist,

(g): ein Bestandteil (g-1) und/oder (g-2),

(g-1): ein Benzotriazol-Lichtstabilisator mit einem Benzotriazolgerüst und einem Molekulargewicht von 100 bis 5000,

(g-2): ein sterisch gehinderter Amin-Lichtstabilisator mit einer Piperidylgruppe in seinem Molekulargewicht und einem Molekulargewicht von etwa 200 oder mehr,

(h): der Bestandteil (f-1) in Kombination mit dem Bestandteil (b) und/oder einem Polymer auf Ethylenbasis mit einem Ethylengehalt von 90 mol.-% oder mehr; und

(i): der Bestandteil (b) und der anorganische Füllstoff (f-2).

2. Masse nach Anspruch 1, wobei die Masse etwa 1 bis 30 Gew.-% des Bestandteils (a) und etwa 70 bis 99 Gew.-% des Bestandteils (b) umfaßt und der Bestandteil (b) eine Harzmasse auf Polypropylenbasis ist, erhalten durch Copolymerisation von Ethylen mit Propylen in einem Zwei- oder Mehrstufenverfahren, wobei in der ersten Stufe ein Homopolymer von Propylen oder ein Ethylen-Propylen-Copolymer mit einem Ethylengehalt von etwa 5,0 Gew.-% oder weniger erhalten wird, in der zweiten und den späteren Stufen ein Ethylen-Propylen-Copolymer mit einem Ethylengehalt von etwa 40 bis 85 Gew.-% erhalten wird, und das Gewichtsverhältnis des in der ersten Stufe erhaltenen Polymers zu dem in der zweiten und den späteren Stufen erhaltenen Polymer etwa 50/50 bis 90/10 beträgt. 5
3. Copolymermasse auf Olefinbasis, umfassend 100 Gew.-Teile der Masse nach Anspruch 2 und etwa 20 Gew.-Teile oder weniger des folgenden Bestandteils (j):
 - (j): ein Polyethylen mit einer Dichte von etwa 0,940 g/cm³ oder mehr. 10
4. Masse nach Anspruch 1, wobei die Masse etwa 1 bis 30 Gew.-% des Bestandteils (a) und etwa 70 bis 99 Gew.-% des Bestandteils (b) umfaßt und der Bestandteil (b) ein isotaktisches Polypropylen ist, das etwa 98 Gew.-% oder mehr Propylen enthält.
5. Masse nach Anspruch 1, wobei die Masse etwa 1 bis 99 Gew.-% des Bestandteils (a) und etwa 1 bis 99 Gew.-% des Bestandteils (b) umfaßt und der Bestandteil (b) ein Propylen-Ethylen-Copolymer mit einer JIS A Härte, gemessen gemäß JIS K6301, von etwa 70 bis 97 und einem Biegemodul, gemessen gemäß JIS K7203, von etwa 50 bis 500 MPa ist. 15
6. Copolymermasse auf Olefinbasis, umfassend die Masse nach Anspruch 5 und den folgenden Bestandteil (k), wobei das Gewichtsverhältnis (Copolymermasse auf Olefinbasis)/(Bestandteil (k)) etwa 50/50 bis etwa 99/1 beträgt:
 - (k): ein Harz auf Polyolefinbasis mit einem Biegemodul, gemessen gemäß JIS K7203, von etwa 550 bis 1800 MPa. 20
7. Masse nach Anspruch 1, in der die Masse die Bestandteile (a) und (b) umfaßt und der Bestandteil (b) einen Bestandteil (b-1) und einen Bestandteil (b-2), wie nachstehend aufgeführt, umfaßt, und wobei die Masse etwa 1 bis 98 Gew.-% des Bestandteils (a), etwa 1 bis 98 Gew.-% des Bestandteils (b-1) und etwa 1 bis 98 Gew.-% des Bestandteils (b-2) umfaßt: 25
 - (b-1): ein Polypropylen und
 - (b-2): ein Poly-1-buten mit einem Schmelzpunkt, gemessen mit Differentialscanningkalorimetrie (DSC), von etwa 30 bis 130°C.
8. Laminat, umfassend eine erste Schicht, die eine Masse nach Anspruch 1 enthält, die etwa 40 bis 90 Gew.-% des Bestandteils (a) und etwa 10 bis 60 Gew.-% des Bestandteils (b) umfaßt, eine zweite Schicht, die den folgenden Bestandteil (l) umfaßt, und eine Haftschrift zwischen der ersten und zweiten Schicht, die den folgenden Bestandteil (m) umfaßt: 30
 - (l): ein thermoplastisches Polyamidelastomer,
 - (m): ein eine funktionelle Gruppe enthaltendes Polyolefin.
9. Masse nach Anspruch 1, in der die Masse durch eine dynamische thermische Behandlung eines Gemisches, das etwa 5 bis 95 Gew.-% des Bestandteils (a) und etwa 5 bis 95 Gew.-% des Bestandteils (b) umfaßt, in Gegenwart eines Vernetzungsmittels erhalten wird. 35
10. Masse nach Anspruch 9, wobei das darin aufgeführte Gemisch zusätzlich etwa 10 bis 900 Gew.-Teile eines statistischen Ethylen-Propylen (nichtkonjugierten Dien)-Copolymerkautschuks, bezogen auf 100 Gew.-Teile der Masse vor Zugabe eines statistischen Ethylen-Propylen (nichtkonjugierten Dien)-Copolymerkautschuks, umfaßt. 40
11. Masse nach Anspruch 10, wobei das darin aufgeführte Gemisch zusätzlich etwa 1 bis 200 Gew.-Teile eines Mineralölweichmachers, bezogen auf 100 Gew.-Teile der Masse vor Zugabe des Mineralölweichmachers, umfaßt.
12. Masse nach Anspruch 1, in der der Bestandteil (h) etwa 1 bis 80 Gew.-% des Bestandteils (a), etwa 5 bis 84 Gew.-% des Bestandteils (b), etwa 10 bis 89 Gew.-% des statistischen Ethylen-Propylen (nichtkonjugierten Dien)-Copolymerkautschuks (f-1) und etwa 5 bis 84 Gew.-% des Polymers auf Ethylenbasis mit einem Ethylengehalt von etwa 90 mol.-% oder mehr umfaßt, wobei der Bestandteil (a) ein Copolymer auf Olefinbasis mit einem Ethylengehalt von weniger als etwa 90 mol.-% ist, und der Bestandteil (f-1) ein statistischer Ethylen-Propylen (nichtkonjugierter Dien)-Copolymerkautschuk mit einem Ethylengehalt von weniger als etwa 90 mol.-% ist. 45
13. Copolymermasse auf Olefinbasis nach Anspruch 12, in der die Masse etwa 1 bis 200 Gew.-Teile eines Mineralölweichmachers, bezogen auf 100 Gew.-Teile der Masse, umfaßt. 50
14. Copolymermasse auf Olefinbasis nach Anspruch 1, in der die Masse die Bestandteile (a), (b) und (c) umfaßt, und wobei die Masse etwa 1 bis 98 Gew.-% des Bestandteils (a), etwa 1 bis 98 Gew.-% des Bestandteils (b) und etwa 1 bis 98 Gew.-% des Bestandteils (c) umfaßt.
15. Masse nach Anspruch 14, in der der Bestandteil (c) ein Blockcopolymer (c-1) oder (c-2) mit einem Gehalt an vinylaromatischer Verbindung von etwa 60 bis 99 Gew.-% ist. 55
16. Masse nach Anspruch 14, in der der Bestandteil (c) ein Blockcopolymer (c-1) oder (c-2) mit einem Gehalt an konjugierter Dienverbindung von etwa 60 bis 99 Gew.-% ist.
17. Copolymermasse auf Olefinbasis, umfassend die Bestandteile (a) und (d) nach Anspruch 1, in der die Masse etwa 1 bis 80 Gew.-% des Bestandteils (a), etwa 10 bis 89 Gew.-% des Bestandteils (b) und etwa 10 bis 89 Gew.-% eines Isobutylen-Isopren-Copolymerkautschuks und/oder eines halogenierten Isobutylen-Isopren-Copolymerkautschuks umfaßt. 60
18. Copolymermasse auf Olefinbasis nach Anspruch 17, die mit einem Verfahren erhalten wird, das eine dynamische Vulkanisation der Masse in Gegenwart eines Vernetzungsmittels umfaßt.
19. Copolymermasse auf Olefinbasis nach Anspruch 18, in der die Masse zusätzlich etwa 1 bis 200 Gew.-Teile eines Mineralölweichmachers, bezogen auf 100 Gew.-Teile der Masse vor Zugabe des Mineralölweichmachers, umfaßt. 65
20. Masse nach Anspruch 1, in der die Masse die Bestandteile (a) und (e) umfaßt und die Masse etwa 1 bis 98 Gew.-% des Bestandteils (a), etwa 1 bis 98 Gew.-% des Bestandteils (b) und etwa 1 bis 98 Gew.-% eines Harzes

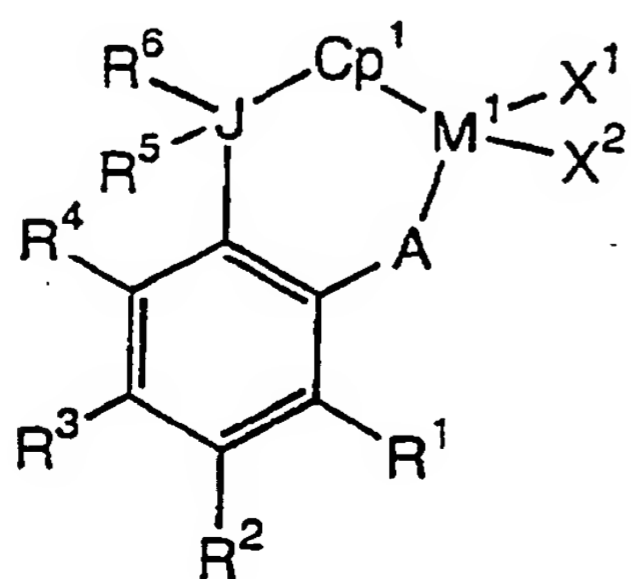
zum Klebrigmachen umfaßt.

21. Masse nach Anspruch 1, in der die Masse die Bestandteile (a) und (f) umfaßt und der Gehalt des Bestandteils (a) etwa 5 bis 90 Gew.-% beträgt, der Gehalt des Bestandteils (b) etwa 5 bis 90 Gew.-% beträgt und der Gehalt des Bestandteils (f-1) etwa 5 bis 90 Gew.-% beträgt, wobei die Gesamtmenge der Bestandteile (a), (b) und (f-1) 100 Gew.-Teile beträgt, der Gehalt des Bestandteils (f-2) etwa 1 bis 500 Gew.-Teile, pro 100 Gew.-Teile der Gesamtmenge der Bestandteile (a), (b) und (f-1) beträgt, und wobei der Bestandteil (b) ein Polypropylen ist.
22. Masse nach Anspruch 1, in der die Masse die Bestandteile (a) und (g) umfaßt und der Gehalt des Bestandteils (g-1) und/oder des Bestandteils (g-2) in der Masse etwa 0.01 bis 5 Gew.-Teile, pro 100 Gew.-Teile des Bestandteils (a), beträgt.
23. Copolymermasse auf Olefinbasis, umfassend die Bestandteile (a), (b) und (g) nach Anspruch 1, wobei die Masse etwa 1 bis 99 Gew.-% des Bestandteils (a), etwa 1 bis 99 Gew.-% des Bestandteils (b) und etwa 0.01 bis 5 Gew.-Teile des Bestandteils (g-1) und/oder des Bestandteils (g-2), pro 100 Gew.-Teile der Gesamtmenge der Bestandteile (a) und (b) umfaßt.
24. Copolymermasse auf Olefinbasis, umfassend einen Bestandteil (o), wie nachstehend aufgeführt, und die Bestandteile (a) und (h) nach Anspruch 1, wobei die Masse etwa 1 bis 80 Gew.-% des Bestandteils (a), etwa 5 bis 84 Gew.-% des Bestandteils (b) und/oder das Polymer auf Ethylenbasis mit einem Ethylengehalt von etwa 90 mol.-% oder mehr, etwa 5 bis 89 Gew.-% des statistischen Ethylen-Propylen (nichtkonjugierten Dien)-Copolymerkautschuks (f-1) und etwa 1 bis 50 Gew.-% des Bestandteils (o) umfaßt,
in der der Bestandteil (a) ein Copolymer auf Olefinbasis mit einer Grenzviskosität $[\eta]$ gemessen unter Verwendung von Tetralin als Lösungsmittel bei 135°C, von etwa 0.5 bis 10 und einem Ethylengehalt von weniger als 90 mol.-% ist und der Bestandteil (f-1) ein statistischer Ethylen-Propylen (nichtkonjugierter Dien)-Copolymerkautschuk mit einem Ethylengehalt von weniger als 90 mol.-% ist; und
(o): ein amorphes Polymer auf α -Olefinbasis mit einer Grenzviskosität $[\eta]$, gemessen unter Verwendung von Tetralin als Lösungsmittel bei 135°C, von weniger als etwa 0.5.
25. Copolymermasse auf Olefinbasis nach Anspruch 24, umfassend etwa 1 bis 300 Gew.-Teile des Mineralölweichmachers (n), pro 100 Gew.-Teile der Masse.
26. Masse nach Anspruch 1, in der die Masse die Bestandteile (a) und (i) umfaßt und die Masse etwa 3 bis 50 Gew.-% des Bestandteils (a), etwa 30 bis 92 Gew.-% des Bestandteils (b) und etwa 5 bis 50 Gew.-% des Bestandteils (f-2) umfaßt.
27. Masse nach Anspruch 26, in der der Bestandteil (f-2) mindestens ein Bestandteil, ausgewählt aus Talkum, Calciumcarbonat und Glasfasern, ist.
28. Masse nach Anspruch 1, in der die Masse etwa 40 bis 90 Gew.-% des Bestandteils (a) und etwa 10 bis 60 Gew.-% des Bestandteils (b) umfaßt, und der Bestandteil (a) etwa 1 bis 99 Gew.-% des folgenden Bestandteils (a-1) und etwa 1 bis 99 Gew.-% des folgenden Bestandteils (a-2) umfaßt:
(a-1): Ein Copolymer auf Olefinbasis, das die folgende Formel erfüllt, erhalten durch Copolymerisation von zwei oder mehreren Olefine, wobei die Olefine ausgewählt sind aus Ethylen, Propylen und α -Olefinen mit 4 bis 20 Kohlenstoffatomen und die Gesamtzahl der Kohlenstoffatome der ausgewählten Olefine 6 oder mehr beträgt:
$$[y/(x+y)] < 0.50$$

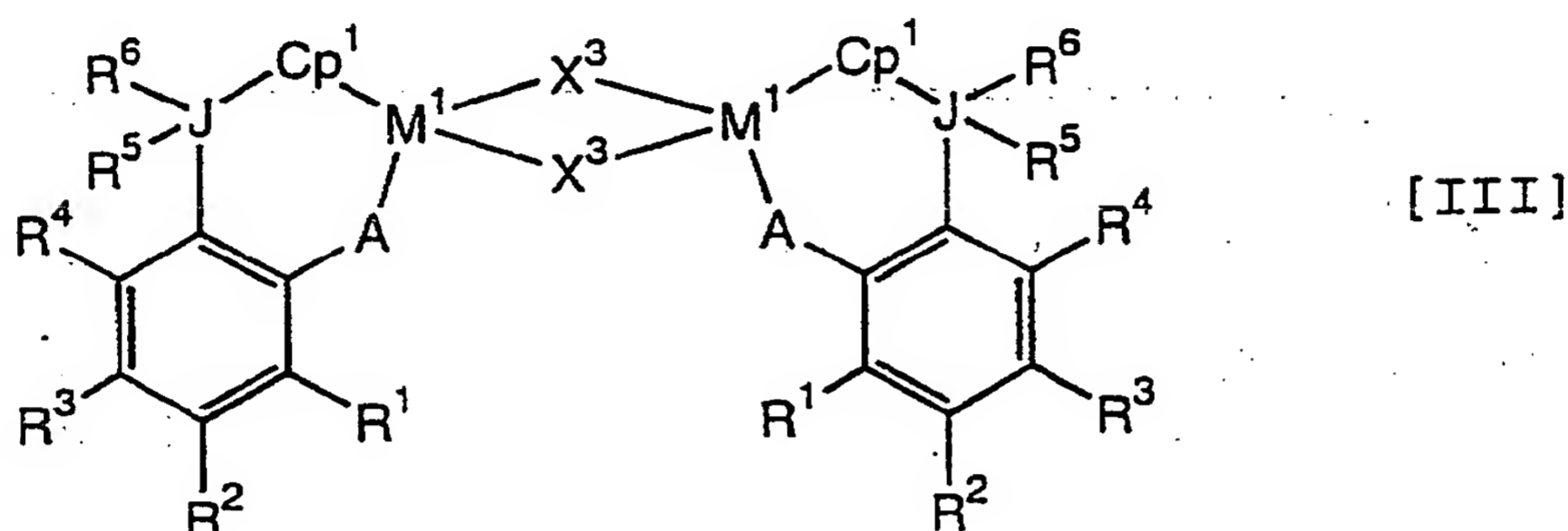
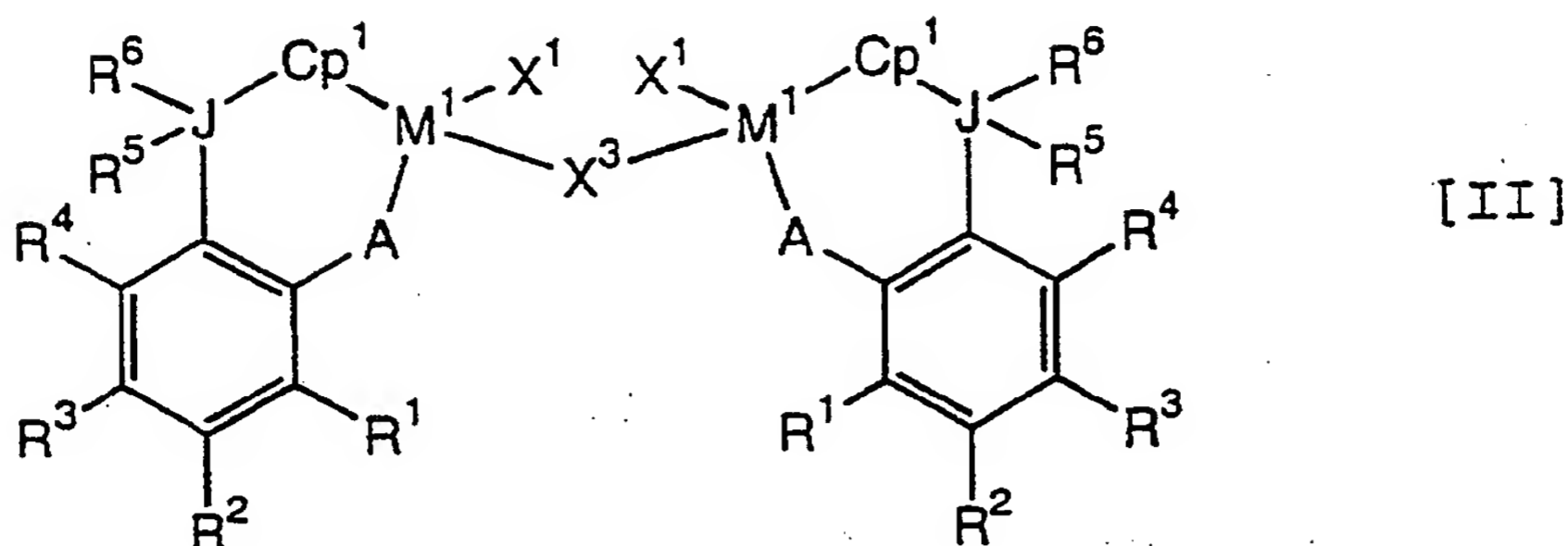
wobei x den Gehalt (mol.-%) an Ethylen im Bestandteil (a-1) darstellt und y den Gehalt (mol.-%) an α -Olefinen mit 4 bis 20 Kohlenstoffatomen im Bestandteil (a-1) darstellt,
(a-2): ein Copolymer auf Olefinbasis, das die folgende Formel erfüllt, erhalten durch Copolymerisation von zwei oder mehreren Olefinen, wobei die Olefine ausgewählt sind aus Ethylen, Propylen und α -Olefinen mit 4 bis 20 Kohlenstoffatomen und die Gesamtzahl der Kohlenstoffatome der ausgewählten Olefine 6 oder mehr beträgt:
$$[y/(x+y)] \geq 0.50$$

wobei x den Gehalt (mol.-%) an Ethylen im Bestandteil (a-2) darstellt und y den Gehalt (mol.-%) an α -Olefinen mit 4 bis 20 Kohlenstoffatomen im Bestandteil (a-2) darstellt.
29. Masse nach Anspruch 1, in der die Olefine im Bestandteil (a) Propylen umfassen.
30. Masse nach Anspruch 1, in der die Olefine im Bestandteil (a) Ethylen und Propylen umfassen.
31. Masse nach Anspruch 1, in der die Olefine im Bestandteil (a) zwei oder mehrere Olefine, ausgewählt aus Ethylen und α -Olefinen mit 4 bis 20 Kohlenstoffatomen, umfassen.
32. Copolymermasse auf Olefinbasis, umfassend ein Copolymer auf Olefinbasis (a'), erhalten durch Copolymerisation eines cyclischen Olefins und zwei oder mehrerer Olefine, ausgewählt aus Ethylen, Propylen und α -Olefinen mit 4 bis 20 Kohlenstoffatomen, wobei die Gesamtzahl der Kohlenstoffatome der ausgewählten Olefine 6 oder mehr beträgt, und einen Bestandteil, ausgewählt aus den folgenden Bestandteilen (b) bis (i):
(b): ein kristallines Polymer auf α -Olefinbasis, das ein α -Olefin mit 3 oder mehr Kohlenstoffatomen umfaßt;
(c): den folgenden Bestandteil (c-1) und/oder Bestandteil (c-2),
(c-1): ein Blockcopolymer, das (cH) einen Polymerblock, der eine vinylaromatische Verbindung enthält, und (cS) einen Polymerblock, der eine konjugierte Dienverbindung enthält, umfaßt,
(c-2): ein hydriertes Produkt des in (c-1) aufgeführten Blockcopolymer;
(d): der Bestandteil (b) in Kombination mit einem Isobutylen-Isopren-Copolymerkautschuk und/oder halogenierten Isobutylen-Isopren-Copolymerkautschuk,
(e): der Bestandteil (b) in Kombination mit einem Harz zum Klebrigmachen

- (f): der Bestandteil (b), ein Bestandteil (f-1), der ein statistischer Ethylen-Propylen(-nichtkonjugierter Dien)-Copolymerkautschuk ist, und ein Bestandteil (f-2), der ein anorganischer Füllstoff ist,
- (g): ein Bestandteil (g-1) und/oder (g-2),
- (g-1): ein Benzotriazol-Lichtstabilisator mit einem Benzotriazolgerüst und einem Molekulargewicht von 100 bis 5000,
- (g-2): ein sterisch gehinderter Amin-Lichtstabilisator mit einer Piperidylgruppe in seinem Molekulargewicht von etwa 200 oder mehr,
- (h): der Bestandteil (f-1) in Kombination mit dem Bestandteil (13) und/oder einem Polymer auf Ethylenbasis mit einem Ethylengehalt von 90 mol.-% oder mehr;
- und
- (i): der Bestandteil (b) und der anorganische Füllstoff (f-2).
33. Masse nach Anspruch 32, in der der Gehalt des cyclischen Olefins etwa 0.01 bis 20 mol.-% beträgt.
34. Masse nach Anspruch 32, in der das cyclische Olefin ein cyclisches Monoolefin ist.
35. Masse nach Anspruch 32, in der das cyclische Olefin ein cyclisches Polylen ist.
36. Masse nach Anspruch 1, in der das Ethylen im Bestandteil (a) in einer Menge von etwa 80 mol.-% oder weniger vorhanden ist.
37. Masse nach Anspruch 26, in der der Bestandteil (a) Ethylen in einer Menge von etwa 90 mol.-% oder weniger enthält.
38. Masse nach Anspruch 1, in der der Bestandteil (a) die folgende Formel erfüllt:
- $$[y/(x+y)] \geq 0.2$$
- wobei x den Gehalt (mol.-%) an Ethylen im Bestandteil (a) darstellt und y den Gehalt (mol.-%) an α -Olefinen mit 4 bis 20 Kohlenstoffatomen im Bestandteil (a) darstellt.
39. Masse nach Anspruch 26, in der der Bestandteil (a) folgende Formel erfüllt:
- $$[y/(x+y)] \leq 0.9$$
- wobei x den Gehalt (mol.-%) an Ethylen im Bestandteil (a) darstellt und y den Gehalt (mol.-%) an α -Olefinen mit 4 bis 20 Kohlenstoffatomen im Bestandteil (a) darstellt.
40. Masse nach Anspruch 1, in der der Bestandteil (a) eine Grenzviskosität $[\eta]$, gemessen unter Verwendung von Tetralin als Lösungsmittel bei 135°C, von etwa 0.3 bis 10 aufweist.
41. Masse nach Anspruch 1, in der der Bestandteil (a) eine Molekulargewichtsverteilung (M_w/M_n), gemessen mit Gelpermeationschromatographie (GPC), von etwa 3 oder weniger aufweist.
42. Masse nach Anspruch 1, in der der Bestandteil (a) weder einen Peak von 1 J/g oder mehr, bezogen auf das Schmelzen eines Kristalls, noch einen Peak von 1 J/g oder mehr, bezogen auf Kristallisation, aufweist, gemessen mit einem Differentialscanningkalorimetrie (DSC)-Verfahren.
43. Masse nach Anspruch 26, in der der Bestandteil (a) ein Copolymer auf Olefinbasis ist, erhalten durch Copolymerisation von zwei oder mehreren Olefinen, ausgewählt aus Ethylen, Propylen und α -Olefinen mit 4 bis 20 Kohlenstoffatomen, wobei die Gesamtzahl der Kohlenstoffatome der ausgewählten Olefine 6 oder mehr beträgt, in Gegenwart eines Komplexes eines Übergangsmetalls der Gruppen IVA bis VIA des Periodensystems, der mindestens ein Cyclopentadienylgerüst aufweist.
44. Masse nach Anspruch 26, in der der Bestandteil (a) ein Copolymer auf Olefinbasis ist, erhalten durch Copolymerisation von zwei oder mehreren Olefinen, ausgewählt aus Ethylen, Propylen und α -Olefinen mit 4 bis 20 Kohlenstoffatomen, wobei die Gesamtzahl der Kohlenstoffatome der ausgewählten Olefine 6 oder mehr beträgt, in Gegenwart eines Komplexes eines Übergangsmetalls der Gruppen IVA bis VIA des Periodensystems, der mindestens ein Cyclopentadienylgerüst aufweist und nicht stereospezifische Struktur aufweist.
45. Masse nach Anspruch 1, in der der Bestandteil (a) ein Copolymer auf Olefinbasis ist, erhalten durch Copolymerisation von zwei oder mehreren Olefinen, ausgewählt aus Ethylen, Propylen und α -Olefinen mit 4 bis 20 Kohlenstoffatomen, wobei die Gesamtzahl der Kohlenstoffatome der ausgewählten Olefine 6 oder mehr beträgt, in Gegenwart eines Katalysators zur Olefinpolymerisation, erhalten unter Verwendung des folgenden Bestandteils (A), Bestandteils (B) und/oder Bestandteils (C):
- (A): Mindestens ein Übergangsmetallkomplex, wiedergegeben durch eine der folgenden allgemeinen Formeln [I] bis [III]:



[I]



in jeder der vorstehend beschriebenen allgemeinen Formeln (I) bis (in) stellt M^1 ein Übergangsmetallatom der Gruppe W des Periodensystems dar, stellt A ein Atom der Gruppe XVI des Periodensystems dar und stellt J ein Atom der Gruppe XIV des Periodensystems dar, stellt Cp^1 einen Rest mit einem Aniongerüst des Cyclopentadientyps dar, stellen X^1 , X^2 , R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 und R^6 jeweils unabhängig ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, einen Alkylrest, einen Aralkylrest, einen Arylrest, eine substituierte Silylgruppe, einen Alkoxyrest, einen Aralkyloxyrest, einen Aryloxyrest oder eine disubstituierte Aminogruppe dar, stellt X^3 ein Atom der Gruppe XVI des Periodensystems dar, können R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 und R^6 gegebenenfalls zur Bildung eines Rings kombiniert werden und können zwei der Reste M^1 , A, J, Cp^1 , X^1 , X^2 , X^3 , R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 oder R^6 in den Formeln (I) bis (III) gleich oder verschieden sein;

(B): eine oder mehrere Aluminiumverbindungen, ausgewählt aus den folgenden Verbindungen (B1) bis (B3):

(B1) eine Organoaluminiumverbindung der allgemeinen Formel $E^1_a AlZ_{3-a}$,

(B2) ein cyclisches Aluminoxan mit einer Struktur der allgemeinen Formel $\{-Al(E^2)-O-\}_b$ und

(B3) ein lineares Aluminoxan mit einer Struktur der allgemeinen Formel $E^3\{-Al(E^3)-O-\}_c AlE^3_2$

(wobei jeder der Reste E^1 , E^2 und E^3 einen Kohlenwasserstoffrest darstellt und alle Reste E^1 , E^2 und E^3 gleich oder verschieden sein können; Z ein Wasserstoffatom oder ein Halogenatom darstellt und alle Reste Z gleich oder verschieden sein können; "a" eine Zahl darstellt, die $0 < a \leq 3$ erfüllt; "b" eine ganze Zahl von 2 oder mehr darstellt; und "c" eine ganze Zahl von 1 oder mehr darstellt.)

(C) eine Borverbindung, ausgewählt aus irgendeiner der folgenden Verbindungen (C1) bis (C3):

(C1) eine Borverbindung der allgemeinen Formel $BQ^1Q^2Q^3$,

(C2) eine Borverbindung der allgemeinen Formel $G^+(BQ^1Q^2Q^3Q^4)$ und

(C3) eine Borverbindung der allgemeinen Formel $(L-H)^+(BQ^1Q^2Q^3Q^4)$

wobei B ein Boratom im Wertigkeitszustand von 3 darstellt; Q^1 bis Q^4 ein Halogenatom, einen Kohlenwasserstoffrest, einen halogenierten Kohlenwasserstoffrest, eine substituierte Silylgruppe, einen Alkoxyrest oder eine disubstituierte Aminogruppe darstellen und gleich oder verschieden sein können; G^+ ein anorganisches oder organisches Kation darstellt; L eine neutrale Lewis-Base darstellt; und $(L-H)^+$ eine Brönsted-Säure darstellt.

46. Masse nach Anspruch 45, in der A in den allgemeinen Formeln (I), (II) oder (III) ein Sauerstoffatom darstellt.

47. Masse nach Anspruch 45, in der X^3 in den allgemeinen Formeln (I), (II) oder (III) ein Sauerstoffatom darstellt.

48. Masse nach Anspruch 45, in der R^1 in den allgemeinen Formeln (I), (II) oder (III) einen Alkylrest, Aralkylrest, Arylrest oder eine substituierte Silylgruppe darstellt.

49. Masse nach Anspruch 45, in der X^1 und X^2 in den allgemeinen Formeln (I), (II) oder (III) jeweils unabhängig ein Halogenatom, einen Alkylrest, Aralkylrest, Alkoxyrest, Aryloxyrest oder eine disubstituierte Aminogruppe darstellen.

50. Masse nach Anspruch 45, in der die Verbindung (B) Triethylaluminium, Triisobutylaluminium oder Methylaluminoxan ist.

51. Masse nach Anspruch 45, in der die Verbindung (C) Dimethylaniliniumtetrakis (pentafluorphenyl)borat oder Triphenylmethyltetrakis(pentafluorphenyl)borat ist.